This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band VII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1852.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Band LXXXIII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1852.

Chemistry Lib.

QD 1
J8
V. 83-84
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Inhaltsanzeige des LXXXIII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Beiträge zur Kenntnifs der Cetylreihe; von F. Fridau	1
Bericht über die angebliche Verfälschung des bitteren Biers (Pale Ale) mit Strychnin; von Th. Graham und A. W. Hofmann	39
Ueber eine neue Zuckerart aus den Vogelbeeren; von J. Pelouze	47
Vorläufige Notiz über die Bestandtheile des Krautes von Galium verum und Galium aparine; von Robert Schwarz	57
Ueber die natürliche Familie der Rubiaceae; von Prof. Fr. Rochleder	64
Ueber die Asparaginsäure; von V. Dessaignes	83
Ueber die Natur und die chemischen Wirkungen der Essigmutter; von Robert D. Thomson	89
Analyse zweier Cemente von Athen und Piräus; von Aug. Pauli in München	93
Ueber eine Gaspipette; von Demselben	95
Ueber die Einwirkung des Wassers bei hohem Druck und hoher Temperatur auf verschiedene Verbindungen; von A. Reynoso . .	98
Ueber die Einwirkung der Säuren, der Hitze und der Chlorverbindungen von Alkali- und Erdmetallen auf Terpentinöl, Terpentinölhydrat, Zucker und Alkohol; von M. Berthelot	104

M644305

Seite

Ueber die Bildung der Aethylbasen durch Chlorammonium; von Demselben 109
Ueber wasserfreie organische Säuren; von Ch. Gerhardt . . . 112
Ueber das Vorkommen des Trimethylamins in der Häringslake. (Aus einem Briefe von Dr. Hofmann an J. L.) 116
Ueber die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Nitrozimmtsäure; von L. Chiozza 117

Zweites Heft.

Ueber das Jalappaharz; von Wilhelm Mayer 121
Untersuchungen über die Ueberjodsäure und ihre Salze; von Langlois 153
Zur Physiologie der Spiräen; von Dr. Wilh. Wicke 175
Ueber die Entdeckung und qualitative Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen, sowie über die zwischen diesen und andern durch Schwefelwasserstoff aus ihren sauren Lösungen fällbaren Metallen bestehenden Beziehungen; von Charles L. Bloxam 180
Verfahren zur Darstellung von Molybdänsäure aus dem Gelbbleierz; von Chr. Eibers 215
Untersuchungen über das Kobalt; von E. Fremy 227
Zur Berührungselectricität; von H. Buff 249
Zusammensetzung des Mineralwassers zu Schlangenbad; nach Fresenius 252
Preisaufgaben der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Harlem 253

Drittes Heft.

Ueber das Zweifach-Chlorzinn und einige Verbindungen desselben; von Dr. W. Casselmann zu Wiesbaden 257

Seite

Ueber das Vorkommen von Berberin in dem Columboholz von Ceylon (Menispermum fenestratum der Botaniker); von James D. Perrins 276

Einiges über Bezoarsäure, als Nachtrag zu der Abhandlung über harnige Säure; von Adolph Goebel 280

Untersuchungen über das Kobalt; von E. Fremy (Schluss der S. 249 abgebrochenen Abhandlung) 289

Ueber die Umwandlung der Salicylsäure zu einfach-gechlorter Benzoësäure; von L. Chiozza 317

Ueber Darstellung von Molybdänverbindungen aus dem Gelbbleierz; von L. A. Buchner 320

Zur Statik des Flachsbaues; von Prof. Dr. C. Schmidt in Dorpat 321

Ueber den Zuckergehalt der Mohrrübe (Daucus Carota), deren Alkohol- und Nährâquivalent; von Demselben 325

Trennung der Ceroxyde vom Eisen; von Demselben 329

Oxaläther- und Oxamidbildung bei Darstellung von Aldehydammoniak; von Demselben 330

Zersetzungsproducte der Federn, Igelstacheln, Haare, des Globulins, Hämatins und der Flügeldecken der Maikäfer mit verdünnter Schwefelsäure; von A. C. Leyer und Köller 332

Ueber einige Doppelsalze des Cyanquecksilbers; von G. Kohl und A. Swoboda 339

Ueber einige neue Doppelsalze des Aethylamins und Propylamins; von M. Reckenschuss 343

Ueber die Einwirkung der Wurtz'schen flüchtigen Basen auf Senföl; von Dr. Hinterberger 346

Ueber die Mekonsäure und einige von derselben sich ableitende Verbindungen; von Henry How 350

Bemerkungen über das Stickstoffeisen; von H. L. Buff 375

Analyse von Roheisen und Rasenerz; von Demselben 376

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXIII. Bandes erstes Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der Cetylreihe;

von *F. Fridau.*

Der Reichthum neuer Thatsachen, mit welchem wir in neuester Zeit besonders durch die Arbeiten Hofmann's und Williamson's bekannt geworden sind, und wesentlicher noch das sie ordnende klare Verständnifs, bedingt durch ihre geistvolle Auffassung von Seite ihrer Entdecker, haben unsere Kenntnisse von einer grofsen Klasse von Körpern unerwartet erweitert, und die Aufmerksamkeit der Alkoholgruppe wieder neuerdings, gleich einem wieder fruchtbar gemachten Boden, zugewendet — wie nach jeder folgenreichen Erfahrung im Naturleben der Blick vergleichend auf ihr ruht, um sie in ihrer Allgemeinheit zu wiederholen und von ihren Grenzen aus ein neues Ziel zu suchen. Der unläugbare Zusammenhang, welcher auch ohne irgend eine Voraussetzung die an diesen Körpern auftretenden Erscheinungen in Eine natürliche Aehnlichkeitsgruppe vereinigt, in dem sie umfassenden Gedankenbilde aber sogleich als klare Gesetzmäfsigkeit hervortritt, mufste für jede Art theoretischer Auffassung von um so gröfserer Wichtigkeit werden, als die Abkömmlinge dieser Gruppe schon fast in alle Arten der chemischen Verbindungen jeder Ordnung und jeden Characters hinübergreifen, und, indem sie die in ihren

Umwandlungen ausnahmslos ausgesprochene Regelmäfsigkeit auf alle ihre Verzweigungen übertragen, den Mittelpunkt einer unbegrenzten Zahl von Beziehungen bilden, deren Vergleichung eben so unumgängliche Anhaltspunkte bei Feststellung der philosophischen Grundlage der Wissenschaft, als die reichste Quelle thatsächlicher Erkenntnifs in sich schliefst. Sie sind gleich wichtig für die Geschichte, wie für die Zukunft der Wissenschaft.

Von den wenigen bis jetzt bekannten Gliedern dieser Gruppe sind nur wenige Gegenstand einer gleich umfassenden Erörterung gewesen. Die Methyl-, Aethyl- und Amylreihe bilden die nahezu gleich weit erforschten Parallelen jener noch grenzenlos erscheinenden Reihen von Metamorphosen, deren Grundlage jeder Alkohol zu werden verspricht. Die Einförmigkeit, welche in dem schon von vornherein verbürgten Erfolg eines Versuchs liegt, die nur geringe Erweiterung unseres Gesichtskreises durch die thatsächliche Auffindung von Verbindungen, deren Daseyn durch unbestreitbare Analogieen schon a priori erwiesen ist, endlich der Umstand, dafs in den niederen Reihen (indem ich hier immer nur den Typus $C_{2n}H_{2n+1}$ vor Augen haben kann) die Kenntnifs des Alkohols selbst noch fehlt, die höheren aber überhaupt eigenthümliche Schwierigkeiten für die rein mechanische Behandlung bieten — mögen unter die Gründe gehört haben, welche einer gleich speciellen Bearbeitung Aller entgegengestanden haben. Dennoch scheint es Gesichtspunkte zu geben, an die sich ein unabhängiges Interesse knüpft, welche die Untersuchung vorzüglich der höher zusammengesetzten Reihen empfehlen. Es ist eine Thatsache, welche der Beobachtung nicht entgehen kann, dafs das Verhalten derselben, d. i. gleich constituirten Verbindung in den verschiedenen aber homologen Reihen ganz wesentlich geändert erscheint, und eine weitere, dafs die Umstände, welche ihre Bildung in der Einen Reihe bedingen, oft Modificationen

unterworfen werden müssen, um zu gleichem Erfolg in der anderen zu führen. Die erste Thatsache mufste uns durch ein genaues vergleichendes Studium den Einflufs erkennen lassen, welcher innerhalb der Grenzen unzweifelhaft identischer Constitution der Verbindungen durch die Gröfse des Aequivalentes auf ihre Eigenschaften geübt wird; und da wir uns hier in reinen Zahlengrenzen bewegen, so ist die endliche Auffindung eines ganz exacten Gesetzes keine Unmöglichkeit, sobald die Aenderungsgröfsen selbst mefsbar ausgedrückt werden, und sie liegt uns durch eben diese Verhältnisse begründet, wenn auch nur für eine einzelne Eigenschaft, in den Verhältnissen der Siedepunkte schon nahe.

Wie weit endlich überhaupt diese Aenderung gehen könne, ob bis zum völligen Zerfallen oder Fehlen des Typus in aufsteigender Reihe, ist eine Frage, zu deren Beantwortung der Weg durch die zweite der erwähnten Thatsachen führen mufs.

Ohne übrigens die Erörterung dieser Fragen, mit welchen wir überhaupt den Boden der Affinitätslehre betraten, indem wir das Verhältnifs des Aequivalents zur Affinität untersuchen, auch nur in den allgemeinsten Beziehungen für nahe zu halten, scheint es doch, dafs die Alkohole einen Anhaltspunkt für sie bieten werden, und für jetzt so viel festzustehen, dafs die Nachweisung einer ihrer Verbindungen in der höheren Zusammensetzung auch den Beweis für das Bestehen ihrer niederen Homologen in sich schliefse, und daher mit ihr, je höher sie stehe, eine desto gröfsere Abtheilung in dieser Richtung als begrenzt angesehen werden könne.

Brodie's Entdeckung der Wachsalkohole hat die obere Grenze der Alkoholgruppe — und eine solche mufs wohl bestehen — als noch keineswegs erreicht gezeigt. Aber auch von diesen, unter den bekannten höchst zusammengesetzten Repräsentanten wissen wir aufser den Beweisen ihrer Existenz kaum mehr, als dafs der allgemeine Aus-

druck ihrer Erscheinung ein von den niederen Gruppengliedern sehr verschiedener sey und die Vermuthung nicht widerlege, dafs das Abgrenzen der Gruppe nach oben ein allmäliges seyn werde, durch die in ihren Analogieen sich stufenweise mehrenden Lücken — und durch dieses ein Zusammenfliefsen des Verwandten in den Character des Indifferenten, in so fern wir diesen in der Unempfänglichkeit gegen die in anderen Fällen wirksamen Umstaltungseinflüsse sehen; daher wir die am höchsten zusammengesetzten Angehörigen der Gruppe unter Körpern suchen mufsten, welche, wie Harze u. s. w., der Region des Indifferenten noch näher stehen als die Fette, bis zu denen unsere letzten Erfahrungen in dieser Richtung reichen.

Für diese Gesichtspunkte schien es mir nützlich, Beiträge zum Studium eines der hochconstituirten Alkohole aufzusuchen, und zu diesem Zwecke der Weg vorgezeichnet, seine Analogieen mit den bekannten Homologen zu prüfen; ihr Eintreten wie ihr Ausbleiben, die Eigenthümlichkeiten in der Gestaltung seiner chemischen Erscheinungen würden, wenn auch nur vorbereitend, der Möglichkeit eines vergleichenden Standpunktes näher rücken. Bei der ungeheueren Ausdehnung des Gebietes der Frage selbst, und da es sich nur um Erledigung von Vorfragen, um die Darstellung eines benutzbaren Materials handeln konnte, glaubte ich die Nachweisung der Existenz einiger der wichtigeren Derivate und deren allgemeine Characterisirung im Auge behalten zu sollen, als erreichbar und dem Zwecke genügend. — Die Wahl des Aethals zur Untersuchung war eine gebotene : es ist der nächste bekannte Alkohol ober dem Amyl, durch Entstehung und Eigenschaften interessant, und unter den hoch zusammengesetzten Alkoholen wohl der einzige, der sich ohne besondere Schwierigkeiten in der nothwendigen Menge erhalten läfst. Bekanntlich aus dem Wallrath stammend, welcher, ganz übereinstimmend mit dem natürlichen Vorkommen der Alkohole im Wachse, ein Product des thierischen Lebens

ist, und als zusammengesetzter Aether sich beachtenswerth an das bis jetzt ausschliefsend bekannte Vorkommen des Methyl- und Aethylalkohols in der Natur anreiht, welche auch nur als Acthersalze, aber im Pflanzenkörper erscheinen, ist das Aethal ein den Fetten sich in allen Beziehungen seines äufseren Habitus eng anschliefsender Körper, und zog auch als solcher, gleich dem Wallrathe, die Aufmerksamkeit Chevreul's, seines Entdeckers auf sich, der es in den Kreis seiner Fundamentaluntersuchungen über die Fette gezogen hatte *). Die späteren Arbeiten von Dumas und Péligot **), Bussy und Lecanu ***), Dumas †), Dumas und Stafs ††), Smith †††), Stenhouse *), Radcliff **), Provostaye und Desains ***) haben uns mit einer Reihe von Verbindungen bekannt gemacht, welche Cetylschwefelsäure, Cetylchlorür, Ceten, Aethalsäure, das Homologon der Xanthogensäure, das Cetyloxydkali umfassend, nebst der genauen Untersuchung der Natur des Aethals und des Wallraths genügten, um die Aufstellung eines Cetylalkohols und die Annahme des Radicals Cetyl in seinen Derivaten zu begründen. Mit diesen Arbeiten schliefst die Literatur der Cetylreihe jedoch schon vor mehr als zehn Jahren ab, und wenn schon damals, ungeachtet dieser Ergebnisse, die Kenntnifs der Cetylverbindungen als eine sehr lückenhafte betrachtet werden mufste, so kann sie jetzt um so mehr nur als sehr fragmentarisch gelten, als die reichsten Ent-

*) Annal. de chim. et de phys. [2] VII, 155; recherches sur les corps gras 170, 237, 347.

**) Dumas und Péligot, Ann. de chim. et de phys. [2] LXII, 5.

***) Bussy und Lecanu, Magazin für Pharm. XVII, 147.

†) Annal. d. Pharm. XXXV, 141.

††) Ebend. XXXV, 139.

†††) Ebend. XLII, 244.

*) Erdm. u. March. Journ. XXVII, 253.

**) Radcliff, Annal. d. Pharm. XLIII, 349.

***) Provostaye et Desains, Compt. rend. XV, 592.

deckungen über die Alkoholradicale eben der letzten Zeit angehören, und uns durch sie Combinationen bekannt geworden sind, deren Bestehen in der Cetylreihe ohne thatsächliche Ueberzeugung nicht zweifellos war, da sie, wie die Basen Hofmann's, bei der ohnedifs schon hoch liegenden Zusammensetzung des Cetyls zu einem so hohen Aequivalente der, wenn gleich im Typus noch immer gleich einfachen, Verbindungen führen, dafs es geradezu schwer hält, von vornherein dieselben und zwar mit bestimmter chemischer Begabtheit zu denken, am wenigsten in einer Körpergruppe, welche nicht blofs die äufsere Erscheinung der Fette auf alle ihre Beziehungen zu übertragen scheint, sondern auch jenen Mangel an deutlich hervortretender chemischer Individualisirung, jene Schwerfälligkeit in chemischen Wechsel, möchte ich sagen, welche die Fette so auffallend characterisirt.

Ich habe in einer Notiz *) Gelegenheit genommen, die wirkliche Existenz dieser merkwürdigen Verbindungen mitzutheilen, indem die Resultate der nach dieser Richtung unternommenen Versuche das Cetyl als noch ganz dem Verhalten seiner Homologe folgend dargestellt hatten. Die seither fortgesetzte Untersuchung hat noch weitere Analogieen dieses Radicals nachgewiesen, und — ohne jedoch im Geringsten auch innerhalb der hier gezogenen Grenzen dem Gedanken an Vollständigkeit Raum zu geben, welcher dem ersten Plane der Arbeit eben so entfernt bleiben mufste, wie seine Erreichbarkeit ihrer Durchführung — glaube ich um so mehr das Erkannte zusammenfassend abschliefsen zu dürfen, als das dadurch Aneinandergereihte sich zu einer gewissermafsen natürlichen Bildungsgruppe abgrenzt, indem es die Schilderung der einfachsten Fälle von Umwandlungen des Alkohols mit Aufrechthaltung des Typus, durch Austausch seiner Elemente — die

*) Diese Annalen, LXXX, 117.

einfachsten Fälle der Wasserstoffvertretung durch das Radical Cetyl (Haloïdverbindungen und Basen) und des durch Wasserstoffentziehung bedingten nächstverwandten Aldehydtypus enthält.

Die hier vermifsten Cyanverbindungen bilden vielleicht deutungsfähiger in gleichzeitigem Ueberblick eine Abtheilung für sich, — die so merkwürdigen Verbindungen mit den schweren Metallen in ihrer durch den Eintritt dieses Elements bedingten scharfen Eigenthümlichkeit ein characterisirendes Moment in dem Bilde dieser Metalle selbst, und die sogenannten zusammengesetzten Aether und Aethersäuren mit ihren zahlisomerien und noch kaum erörterten theoretischen Beziehungen den reichen Mittelpunkt einer ganz selbstständigen Auffassung.

Bei der Darstellung des Aethals scheint die Beachtung der von Smith *) empfohlenen Vorsichtsmafsregeln nothwendig und seine Methode überhaupt nur dahin zweckmäfsig abgeändert zu werden, dafs man statt des festen Kalihydrates eine so weit eingedampfte Lösung davon anwendet, dafs sie beim Erkalten eben erstarrt, — wodurch ebensowohl bei Verarbeitung gröfserer Mengen von Material die Einhaltung der geeigneten Temperaturverhältnisse (110 bis 120°) erleichtert, als auch die Umwandlung des nun weit leichter mischbaren Gemenges gefördert wird. Der Wallrath, vorher durch Auskochen mit Weingeist von dem ihm adhärirenden, flüssigeren und leichter löslichen Fetten gereinigt, schwimmt anfänglich auf der Oberfläche der heifsen Kalilauge und bleibt ihrer Einwirkung unter stetem Umrühren so lange ausgesetzt, bis die Masse eine breiige Consistenz durch die gebildete Seife gewonnen hat. Erkaltend gesteht sie fest und gelblichgrau. Hatte die Temperatur jedoch die angegebene Grenze weit überschritten, so wird bei ein-

*) Am angeführten Ort.

tretender Zersetzung die Färbung dunkler braun, und abgesehen davon, dafs bei dem immer nothwendigen Ueberschufs von Kali ein Verlust an Aethal durch den Uebergang in Aethalsäure gewärtigt werden mufs, so scheint sich eine leicht schmelzbare fette Säure zu bilden, welche der Reinigung der Aethalsäure, im Falle man diese als Nebenproduct der Operation gewinnen wollte, sehr hinderlich wird. — Die so erhaltene Masse wurde mit kochendem Wasser aufgenommen, und, nachdem sie sich darin gelöst und vertheilt hatte, mit Kochsalz ausgesalzen, von der Oberfläche der Salzlauge abgenommen, gewaschen und durch Trocknen auf Papier so weit möglich von der Lauge befreit. Das aus ihrer Zerlegung durch kochende verdünnte Säuren (am besten Schwefelsäure) gewonnene Fettgemenge wird zweckdienlich nochmals mit Kali unter den angegebenen Bedingungen behandelt, um der vollständigen Zerlegung des Wallraths sicher zu seyn, und nachdem es aus der Wiederholung aller der beschriebenen Processe abermals erhalten wurde, mit kochender Kalkmilch verseift, die gebildete Kalkseife getrocknet und mit starkem Alkohol ausgekocht. Die aus dieser Lösung zurückbleibende Fettmasse durch Auflösen in Aether von dem in Alkohol mitgelösten Kalksalz befreit, stellt nun das Aethal dar. Es besitzt den Schmelzpunkt und das Aussehen, wie es beschrieben wird; seine Zusammensetzung rechtfertigen die daraus dargestellten Verbindungen.

Das nun ebenfalls fast reine Kalksalz liefert leicht durch Zerlegung die Aethalsäure.

Das zu den folgenden Versuchen angewendete Material habe ich nach dieser Methode theils selbst dargestellt, theils hat es mir Hr. Merck in Darmstadt in gröfseren Mengen geliefert.

Die von Dumas gemachten Beobachtungen bestätigen sich vollkommen.

Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethal erhält man die Cetylschwefelsäure, aus ihr das prachtvoll krystallisirende Kalisalz, aus dessen wässeriger oder besser weingeisti-

ger Lösung sich durch Versetzen mit Baryt- und Silbersalzen die entsprechenden Salze, ebenfalls aus Weingeist krystallisirend, darstellen lassen. Die Ausscheidung der Säure selbst aus dem Kalisalze scheint mit Schwierigkeiten verbunden; sie liefs sich weder mit der alkoholischen noch mit der ätherischen Lösung des Salzes, weder durch gelöste noch durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure erreichen, indem sie stets, wahrscheinlich durch eine gleichzeitige Zersetzung, verunreinigt bleibt. Uebrigens habe ich diese Versuche nur eines später wieder aufgegebenen Zweckes willen vorgenommen, aber nicht weiter verfolgt.

Eben so übereinstimmend mit den bekannten Angaben erhält man das Cetylchlorür, welches ich darstellte, um es zu weiteren Versuchen zu benutzen. Es hatte die bekannten Eigenschaften. Leichter als Wasser, liefs es sich durch kochendes Wasser reinigen, im Wasserbade oder über Chlorcalcium trocknen, destilliren; es scheint sich aber bei höherer Temperatur theilweise zu zersetzen und die sich bei der Destillation entwickelnden salzsauren Dämpfe daher zu rühren. Wässerige Säuren und Kalilösung wirken nicht darauf ein, selbst sehr concentrirte Salpetersäure greift es kaum an.

Theilweise anders verhält sich das

Cetyljodür.

Dumas konnte diesen Körper durch Destillation eines Gemenges von Aethal, Phosphor und Jod nicht erhalten, obschon eine lebhafte Reaction eingetreten war, eine Erscheinung, die sich durch die Zerlegbarkeit der Verbindung in höherer Temperatur leicht erklärt.

In ätherischer Lösung wirken Aethal, Phosphor und Jod ebenfalls auf einander ein, doch nur sehr langsam und unvollständig. Die Reaction, die noch überdiefs durch Erwärmen unterstützt werden mufs, ist eine viel zu träge, als dafs sie zur Darstellung des Jodcetyls angewendet werden könnte.

Günstiger jedoch stellen sich die Verhältnisse bei directer Einwirkung des Phosphors und Jods auf geschmolzenes Aethal. Gebraucht man die Vorsicht, die ersteren nur allmälig beizufügen, indem man zuerst Phosphor einträgt, der sich zum Theil im erwärmten Fett auflöst, und dann Jod in kleinen Parthien, bis die Flüssigkeit dunkel gefärbt ist und Joddämpfe entweichen, und dabei die Temperatur des umgebenden Oelbades unter öfterem Umrühren auf 100 bis 120° erhält, so läfst sich der Procefs ganz leicht und schnell bis zur völligen Umwandlung des Aethals fortsetzen. Es findet die Einwirkung auch bei niedrigerer Temperatur statt; doch läfst sich diese untere Grenze kaum bestimmen, da die Erhitzung des Gemenges durch die mit sehr intensiver Wärmeentwickelung verbundene Reaction des Jods auf Phosphor bei directer Berührung fortwährend schwanken mufs. Jodwasserstoff und phosphorige Säure entwickeln sich während des Processes, der übrigens kein ganz einfacher ist und daher keineswegs nach den gewogenen Mengen der verbrauchten Substanzen bemessen werden kann. Jod- und Phosphordämpfe entweichen, sobald einer dieser Körper überschüssig vorhanden ist, und es erzeugen sich durch die Berührung derselben theils jene dunkeln, bei Ueberschufs von Jod entstehenden Verbindungen, theils rothe Körper, welche mit den von Corenwinder*) beschriebenen, in der Hauptmasse wahrscheinlich mit dem Protojodür, identisch seyn mögen, und sich beim Erkalten der Masse in prachtvollen, roth goldglänzenden Krystallen aus der Flüssigkeit ausscheiden. Diese Körper bedingen übrigens wahrscheinlich die Nothwendigkeit einer 110° übersteigenden Erwärmung, da sie geschmolzen den Phosphor, welchen sie starr völlig umrinden, der Einwirkung des Jods nicht mehr entziehen. Ihr häufiges Auftreten ist überdiefs ein Zeichen der Beendigung des Processes;

*) Annal. de chim. et de phys. [3] XXI, 342.

denn hat man sich dieser genähert, und fügt zu der phosphorhaltenden Flüssigkeit noch Jod, so färbt sie sich sogleich hellroth und wird undurchsichtig von den entstandenen Phosphorverbindungen. Es läfst sich auch durch die auf diese Art vorsichtig geleitete Behandlung am Ende der Operation ein bedeutender Ueberschufs eines der Agentien leicht vermeiden, was immer wünschenswerth ist. Phosphor läfst sich zwar durch Jod leicht entfernen, aber eine bedeutende Menge von Jod, welches sich im Aethal wie im Cetyljodür sehr leicht löst, ist störend, da sie sich nur sehr schwer durch Quecksilber wegnehmen läfst. Eben so ist die Erhöhung der Temperatur über 160° zu vermeiden, indem dann eine dunkele Färbung des Jodürs eintritt, welche sich nicht mehr heben läfst, und von secundären Zersetzungen herzurühren scheint. Zur Umwandlung von 5 bis 6 Loth Aethal genügen 2 bis 3 Stunden. Die so erhaltene Flüssigkeit mufs vollständig erkalten, um der möglichen Abscheidung der Jodphosphorverbindungen gewifs zu seyn; sie wird nun von diesen sorfältig abgegossen und mit Wasser gewaschen. Die Aufserachtlassung dieser Trennung verzögert die Reinigung ungemein. Diese Körper, welche ganz entsprechend der Beobachtung Corenwinder's durch Wasser unter Abscheidung weifslicher Flöcken sogleich zerstört werden, unter Bildung von Jodwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Säuren, erleiden diese Zerlegung nur äufserst langsam, wenn sie von in Wasser unlöslichem Jodür eingehüllt sind, und verunreinigen daher dieses während des Waschens fortwährend von Neuem. Sie können dann die Reinigung um Tage, ja Wochen verzögern, indem sich die Masse aufbläht und, das Wasser wie in ein Zellengewebe einhüllend, nur sehr allmälig wieder zusammenfliefst. Die Anwendung von kaltem Wasser, wodurch das Jodür erstarrt und leichter gewaschen werden kann, dann Erwärmen mit Wasser im Wasserbade, beschleunigen das Verfahren — keineswegs aber geschieht

diefs durch Zufügen von, wenn auch nur sehr verdünnten, kohlensauren oder ätzenden Alkalien; auch sie bewirken dieselbe Zertheilung des Jodürs, welcher endlich nur durch die Aufnahme in warmem Weingeist abgeholfen werden kann. Gewaschen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirt, dann aus kochendem Alkohol krystallisirt, worauf man die Krystalle mit kaltem Wasser und Weingeist noch waschen kann, und endlich getrocknet, was sich leicht im Wasserbade bewerkstelligen läfst, ist das Cetyljodür endlich rein. Es ist dann ein fester weifser Körper, unlöslich im Wasser, sehr leicht löslich in Aether, leichter in kochendem Alkohol als in kaltem, beim Erkalten in verworrenen blätterigen Krystallen sich ausscheidend; es schmilzt bei 22° und erstarrt zu fettigen Krystallrosen; es verbrennt unter Ausscheidung von Jod mit heller Fettflamme.

Das Ergebnifs der Analyse ist folgendes :

0,3249 Grm. gaben verbrannt 0,6502 Kohlensäure und 0,2772 Wasser,

woraus sich die procentische Zusammensetzung verglichen mit der angenommenen Formel berechnet :

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	32	192	54,57	54,58
Wasserstoff	33	33	9,38	9,48
Jod	1	126,879	36,05	—
Jodcetyl	1	351,879	100,00.	

Das Cetyljodür läfst sich nicht destilliren. Schon unter 250° tritt unter reichlicher Ausscheidung von Jod eine plötzliche Zersetzung ein; mit lebhaft ausgestofsenen Dämpfen von Jod und Jodwasserstoff geht eine ölartige Flüssigkeit über, welche durch Quecksilber oder mehrmalige Rectification vom beigemengten Jod gereinigt, farblos, aromatisch und destillirbar ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe ist, in welche das Jodcetyl neben den angegebenen Zersetzungsproducten zerfallen mufs. Es war mir leider nicht die Gelegenheit zum gründ-

licheren Studium dieses interessanten Vorganges geboten, daher ich ihn nur allgemein, als zur Charakteristik des Jodürs gehörend, anführe. Er scheint übrigens der von Frankland *) untersuchten Zerlegung des Jodäthyls durch das Licht vollkommen parallel zu sein, und entsprechend der weiteren Beobachtung Frankland's **) über die Wirkungslosigkeit des Quecksilbers auf das Jodäthyl fördert die Gegenwart dieses Metalls den Eintritt der Zersetzung nicht, selbst bei eingetretener genügt sie nicht, um das Freiwerden des Jod zu hindern; trotz der Bildung von Jodquecksilberverbindung ist die Ausscheidung von Jod noch sehr intensiv. Es wird dieser Procefs ohne Zweifel einen bequemen Weg zur Darstellung der wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffe der Cetylreihe eröffnen können. — Die Oxyde der leicht reducirbaren schweren Metalle zerstören das Jodcetyl ebenfalls. Quecksilberoxyd mit Jodür getränkt zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung; steigt die Erwärmung bis nahe auf 200°, so tritt die Reaction mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Dichte Dämpfe eines sich ölartig condensirenden Körpers, metallischen Quecksilbers und seiner Jodverbindungen füllen Vorlage und Retorte; aus dem Rückstande läfst sich ein fester, aus Alkohol und Aether krystallisirender Körper erhalten, der, so weit es die Grenzen des Materials erlaubten, gereinigt bei 50° schmolz und bei 49° erstarrte.

Ich hatte, damals noch unbekannt mit den von Hofmann ***) mitgetheilten Erfahrungen, diesen Versuch vorgenommen, um das Cetyloxyd zu erhalten. Die Heftigkeit des Processes liefs mich keine leichte Bearbeitung seiner Ergebnisse erwarten, daher ich den Versuch mit Bleioxyd wieder-

*) Diese Annalen LXXVII, 221.

**) Ebend. LXXI, 212.

***) Ebend. LXXVIII, 276.

holte, dessen Einwirkung jedoch nur eine sehr träge und unvollständige blieb, und endlich Silberoxyd wählte. Trocken zeigte es keine merkliche Einwirkung, aber frisch gefällt und feucht angewendet trat schon unter 100° die Bildung von Jodsilber auf, die aber rasch und vollständig erfolgte, als die Temperatur zwischen 100 und 150° erhalten wurde. Der nach dem Erkalten erstarrende Rückstand liefs sich leicht durch Aether von den Silberverbindungen trennen, durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol reinigen, aus welchem er sich in Blättchen krystallisirend ausschied. Er schmolz bei 50° und erstarrte bei 49°.

Die Resultate der Analyse entsprachen nicht der Voraussetzung, wohl aber der Zusammensetzung des Aethals.

0,31 Grm. gaben 0,899 Kohlensäure und 0,384 Wasser. Daraus :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	32	192	79,35	79,09
Wasserstoff	34	34	14,05	13,76
Sauerstoff	2	16	6,60	7,15
Aethal	1	242	100,00	100,00.

Ich würde es ohne die Möglichkeit, den Versuch durch Wiederholung zu bestätigen, nicht wagen, das Resultat als ein unbedingt sicheres hinzustellen; doch scheinen mir die von Hofmann *) nachgewiesenen Thatsachen als Analogieen beweisend, und es ist hier die Rückbildung des Alkohols doppelt merkwürdig, wo wir das Wasser aus dem freien Zustande in diese fetten Körper eintreten sehen, zu welchen es aufserdem gar keine Verwandtschaft zeigt.

Es dürfte keinem Bedenken unterliegen, durch diese Erfahrungen auch die Einwirkung des Quecksilberoxyds zu er-

*) Am angegebenen Orte.

klären. Indem durch die Bildung von Ceten das erforderliche Wasser frei wird, ist die Umsetzung eine ganz einfache :

$$2\ (C_{32}\ H_{33}\ J) + 2\ HgO = C_{32}\ H_{34}\ O_2 + C_{32}\ H_{32} + 2\ HgJ.$$

Die äufseren Erscheinungen des erwähnten Processes stimmen mit der Bildung von Aethal und Ceten überein. Das Auftreten metallischen Quecksilbers kann in einer durch die Lebhaftigkeit der Reaction bedingten Temperaturerhöhung seinen Grund finden, dann erklärt sich auch die explosive Erscheinung durch Gasentwicklung oder in einer in anderer Richtung weiter gehenden Zersetzung, über welche nur ein gröfserer Mafsstab des Versuches entscheiden würde.

Den Einflufs von Kali auf das Cetyljodür habe ich nicht untersucht.

Die Einwirkung des Ammoniaks und Anilins führte zu den später folgenden Resultaten.

Cetylbromür.

Die zwischen den Brom- und Jodverbindungen der übrigen Alkoholreihen bestehende Aehnlichkeit liefs sich auch für das Cetyl voraussetzen und bestätigte sich vollkommen durch die Entstehung und die Eigenschaften des Bromürs. Die zur Darstellung der Jodverbindung angewendete Bereitungsart ist auch hier vollkommen entsprechend; nur genügte die Erwärmung im kochenden Wasserbade. Die Entwicklung von Bromwasserstoff und die Ausscheidung von Bromphosphorverbindungen trat auch hier ein und erschwerte die Reinigung durch Waschen wie dort, ja fast in noch höherem Grade. Bei Mengung mit Wasser nimmt die Masse eine teigartige Coëxistenz an, welche sich jedoch bei vorgeschrittener Reinheit verliert und durch die oben angeführten Mittel gehoben werden kann. Durch Wasser und kochenden Alkohol gereinigt und getrocknet, gleicht es völlig dem Jodcetyl, ein fester weifser Körper, geschmolzen ölartig, schwerer als Wasser, mit glei-

chen Löslichkeitsverhältnissen; nur sein Schmelzpunkt liegt tiefer, bei 15°. Es scheint eben so wenig flüchtig; bei höherer Temperatur tritt Bräunung ein, es entwickelt sich Bromwasserstoff, doch beobachtete ich keine Ausscheidung von Bromdämpfen. Seine Zerlegung durch Ammoniak ist jener des Jodcetyls parallel.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung nach der Formel $C_{32} H_{33} Br$.

0,2138 Grm. Flüssigkeit gaben 0,4902 Kohlensäure und 0,209 Wasser.

Der obigen Formel entsprechen die zu vergleichenden Werthe :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	32	192	62,96	62,53
Wasserstoff	33	33	10,82	10,86
Brom	1	79,97	26,22	—
Cetylbromür	1	304,97	100,00.	

Cetylsulfür.

Die Schwefelverbindungen unterscheiden sich scharf von den eben beschriebenen Körpern; während diese bei gewöhnlicher Sommertemperatur schon flüssig sind, daher ich sie in der erwähnten Notiz, noch nicht auf ihr Erstarren aufmerksam, als ölige Flüssigkeiten beschrieben habe, liegen die Schmelzpunkte der ersteren weit höher. Sie schliefsen sich hierin wie in ihrem ganzen Aussehen weit enger an die Sauerstoffverbindungen des Cetyls an, welchen ich sie daher auch hier zunächst anreihe.

Eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium — auf die gewöhnliche Art bereitet, indem die Eine Hälfte der dazu verwendeten Kalilösung mit der anderen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff völlig damit gesättigten gemischt wurde — wirkt kochend auf Cetylchlorür ein, indem sich Cetylsulfür

bildet und Chlorkalium ausscheidet. Bei Anwendung von 8 bis 10 Grm. Chlorür war die Umsetzung in ungefähr vier Stunden erreicht. Man läfst die oben aufschwimmende ölige Schicht erkalten, wobei sich aus der weingeistigen Lauge noch Flocken der Verbindung ausscheiden, wascht sie mit Wasser ab, schmilzt sie in kochendem Wasser so oft um, als sie nicht klar schmilzt, und krystallisirt aus kochendem, anfangs schwächerem, dann starkem Alkohol, oder aus einem Gemenge von diesem mit Aether, und wascht die erhaltenen Flocken auf dem Filter mit Weingeist und Aether aus. Diese Operation wird fortgesetzt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert und beim Verbrennen keine Asche zurückbleibt. Gereinigt hat der Körper ein sehr schönes Aussehen; er krystallisirt in leichten silberglänzenden Blättchen, schmilzt nahe bei 57,5° und erstarrt bei ungefähr 54° zu einer blättrig-strahligen Masse. Seine alkoholische Lösung mit einer gleichen von Bleizucker versetzt, giebt einen weifsen flockigen Niederschlag, und zwar die kalte Lösung nach längerem Stehen, die gesättigte heifse aber sogleich. Dieser ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, daher sich das Cetylsulfür auf diese Art leicht aus seinen Lösungen vollständig ausfällen läfst. Das Sulfür ist leicht in Aether, minder in kochendem Alkohol, kaum in kaltem löslich, es verändert sich selbst mit kochender wässeriger Salpetersäure nur sehr allmälig. Die Zusammensetzung unterliegt keinem Zweifel. Der Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

0,3314 Grm. gaben 0,9643 Kohlensäure und 0,4089 Wasser.

Diese Zahlen rechtfertigen die Formel $C_{32} H_{33} S$.

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	32	192	79,67	79,36
Wasserstoff	33	33	13,69	13,71
Schwefel	1	16	6,64	—
Cetylsulfür	1	241	100,00.	

Cetylsulfhydrat.

Wendet man an der Stelle des Einfachschwefelkaliums eine weingeistige Lösung von Kaliumsulfhydrat an, welche durch Sättigung einer alkoholischen Kalilösung mit Schwefelwasserstoff dargestellt wurde, indem man im Uebrigen den oben bezeichneten Weg einschlägt, so erhält man das entsprechende Resultat in der Bildung des Cetylsulfhydrats. Von den Kalisalzen läfst es sich wie die vorige Verbindung reinigen, doch bleibt es noch mit Schwefelcetyl gemengt, dessen Entstehung sich nicht vermeiden läfst und auf die Eigenschaften wie die Zusammensetzung des erzielten Präparates einen beirrenden Einfluſs übt. Die Trennung gelingt nicht durch Umkrystallisiren, leicht und vollständig aber, indem man die heifse weingeistige Lösung des Gemenges mit Bleizucker und dann mit Wasser versetzt, das Ausgeschiedene mit Wasser auswascht und mit Aether aufnimmt. Die Bleiverbindung des Sulfürs bleibt ungelöst, und aus der Lösung erhält man das Mercaptan, welches sich durch Umkrystallisiren u. s. w. reinigen läfst. Es steht dann dem Schwefelcetyl vollkommen ähnlich, mit dem es auch gleiche Löslichkeitsverhältnisse theilt. Sein Schmelzpunkt liegt jedoch schon bei 50,5°, und es erstarrt unter 44°, aber nicht strahlig wie jenes, sondern in zarten, von der abkühlenden Gefäfswand aufwachsenden Dendriten zu einer verworrenen krystallinischen Masse.

Mit Wasser kochend entwickelt es einen ganz eigenthümlichen schwachen Geruch.

Die kalten alkoholischen Lösungen geben mit weingeistigen Lösungen von Silbersalzen und Quecksilberchlorid, jedoch erst nach längerem Stehen und, wie es scheint, mit letzterem reichlicher, weifse flockige Niederschläge; mit Blei-, Platin- und Goldsalzen erfolgt keine Fällung. Es sind jedoch bei geringer Menge von Material, der Schwerlöslichkeit des Cetylmercaptans in Alkohol, diese Verhältnisse nur schwer und unsicher zu

beobachten, indem leicht Ausscheidung der unveränderten Verbindung selbst eintritt.

Die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf diesen Körper ist selbst bei höherer Temperatur entweder keine, oder doch sehr unmerklich.

Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen wohl mit der Formel $C_{32} H_{34} S_2$.

I. 0,2774 Grm. gaben 0,7583 Kohlensäure und 0,3225 Wasser.

II. 0,296 Grm. Substanz anderer Bereitung gaben 0,8081 Kohlensäure und 0,3461 Wasser.

Daraus die Vergleichung:

	Aeq.	berechnet		gefunden	
Kohlenstoff	32	192	74,42	74,55	74,45
Wasserstoff	34	34	13,18	12,92	12,99
Schwefel	2	32	12,40	—	—
Cetylsulfhydrat	1	258	100,00		

Wenn man diese Zahlen mit jenen zusammenhält, welche sich auf die Zusammensetzung und Formel des Zweifach-Schwefelcetyls $C_{32} H_{33} S_2$ beziehen, auf 74,71 pC. Kohlenstoff, 12,84 Wasserstoff und 12,45 Schwefel berechnen, so läfst sich nicht läugnen, dafs sie innerhalb der Fehlergrenzen auch dieser Formel liegen, und die Entscheidung daher schwer fällt, ob man die eine oder ein Gemenge der beiden Verbindungen vor sich habe, da die Bildung des Zweifach-Schwefelcetyls nicht unmöglich scheint, wenn man auf die bald erfolgende Zerlegung der weingeistigen Lösungen des Schwefelwasserstoffschwefelkaliums unter Bildung von Zweifach-Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Salz bei Einwirkung der Luft Rücksicht nimmt, ein Fall, der um so leichter denkbar ist, da die Operationen der Darstellungsmethode der fraglichen Cetylverbindungen doch mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Die Untersuchung der Metallverbindungen, abgesehen von ihrem wenig versprechen-

den Aussehen, konnte nicht wohl zur Hebung der vorliegenden Zweifel, am wenigsten dann führen, wenn es sich um ein Gemenge handelte; sie hätten sich entweder auch gemengt gebildet, oder doch selbst mit einem Theil nur entstehend keinen Rückschlufs auf die Eigenschaften desselben gestattet. Ich dachte daher den Versuch und zwar auf doppelte Art wiederholen zu müssen, indem ich einerseits die Operation mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat vornahm, welche der Luft bis zur Ausscheidung von Krystallen des unterschwefligsauren Kalis ausgesetzt und von diesem dann getrennt worden war, andererseits aber die frischbereitete Lösung mit der Vorsicht anwandte, während des Processes durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas eine neutrale Atmosphäre zu erhalten und, im Falle einer durch die Langwierigkeit der Operation zeitweise nöthigen Unterbrechung, in dieser erkalten zu lassen, und die Wiederaufnahme nur mit frischer Lösung einzuleiten. Die auf beiden Wegen erzielten Ergebnisse waren identisch in ihrem Aussehen, in den Löslichkeits- und Schmelzpunktsverhältnissen, woraus ich auf die Zulässigkeit der aufgestellten Formel schliefse, und die beschriebene Verbindung für das Mercaptan der Cetylreihe halten zu dürfen glaube.

Aethalnatrium.

Natrium wirkt gleich Kalium auf das Aethal ein. Bei 100° fängt eine schwache Entwicklung von Wasserstoffgas an, die aber weit lebhafter bei einer etwas höher liegenden Temperatur eintritt, so dafs 110° die geeignetste Temperatur zur Darstellung der Verbindung zu sein scheint, da sie sich bei dieser noch nicht weiter zersetzt. Da mir dieser Körper nur als Zwischenstufe für weitere Versuche dienen sollte, so wandte ich hauptsächlich die Vorsicht an, Natrium so lange beizufügen, als noch Gasentbindung statt fand, um der völligen Umwandlung des Aethals gewifs zu gehen. Die Masse stellte dann

einen festen, gelblich-grauen Körper dar, der bei 100° zu schmelzen anfing, aber erst bei 110° klar geschmolzen war. Kochendes Wasser verändert ihn nicht, Salzsäure scheidet Aethal ab.

Mit jodwasserstoffsaurem Anilin zerlegt es sich rasch bei ungefähr 120°; es bildet sich Jodnatrium und ein Körper, der höher schmilzt und in Alkohol weit löslicher ist, als Aethal. Es war mir durch die Verhältnisse die Möglichkeit benommen, diesen jedenfalls interessanten Procefs so weit zu verfolgen, dafs ich mich nicht jeder Deutung enthalten müfste. Die schematische Vorstellung kann nur den Eintritt eines Phenylammonium-Aequivalentes an die Stelle des Natriums erwarten, der eben sowohl als Beweis für den Ammoniumtypus in den Anilinsalzen, als für die Auffassung der Aldehydammoniak-Verbindungen von Interesse wäre. Endlich würde die Modification dieses Versuches der Ausgangspunkt merkwürdiger Isomerien sein, indem die dadurch gebildeten Körper die Zusammensetzung der Ammoniumoxydhydrate der entsprechenden Ammoniakbase, jedoch mit verschiedener Stellung der Elemente, besäfse, indem nach der von Williamson wieder für die Alkoholmetalle entwickelten Ansicht sie als Ammoniumoxydhydrate betrachtet werden müfste, in denen das Wasser durch das Oxyd des betreffenden Radicals ersetzt erscheint; Körper, die zum Theil, wie z. B. durch den Eintritt der vier Aequivalente Alkoholradical enthaltenden Ammoniums, in ihrem Alkohol ganz merkwürdige Zusammensetzungen erhielten, und eine neue Reihe basischer stickstoffhaltiger Formen eröffneten, und in diesen mehrfachen Beziehungen Aufmerksamkeit und Versuche, vorzüglich in den niederen Alkoholreihen, verdienen, wo sich wegen der Anwendbarkeit leichterer Trennungsmethoden auch ein sichereres Resultat erwarten liefse.

Ich benutzte das Aethalnatrium, um das

darzustellen, indem Williamson's Methode sich vollkommen bewährt hat. Bei der Behandlung mit Jodcetyl und einer Temperatur von 110° scheidet sich bald Jodnatrium aus, und hat die Einwirkung bei genügender Menge von Jodür gewährt, bis keine Bildung jenes Salzes mehr stattfindet, so hat sich fast die ganze Masse in Cetyloxyd umgewandelt. Durch Auflösen im Aether und Auskochen mit Wasser vom Jodnatrium getrennt, gereinigt von einem in geringer Menge beigemengten schwerlöslichen Zersetzungsproducte, ist es ein prachtvoll aus Aether und Weingeist in glänzenden Blättchen krystallisirender Körper. Die Reinigung gelingt durch oftmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, Waschen und Ausschmelzen der Krystallmasse mit Wasser, da es schwer hält, alle unorganischen Gemengtheile zu entfernen. Das Cetyloxyd schmilzt nahe bei 55° und erstarrt zwischen 53 und 54° zu grofsstrahliger Masse. Die Resultate der Analyse waren folgende :

I. 0,2603 Grm. gaben 0,7827 Kohlensäure und 0,3355 Wasser.

II. 0,3636 Grm. von anderer Bereitung gaben 1,0938 Kohlensäure und 0,4633 Wasser.

Daraus die Vergleichung mit der Formel $C_{32} H_{33} O$:

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	32	192	82,40	82,01	82,04
Wasserstoff	33	33	14,17	14,31	14,16
Sauerstoff	1	8	3,43	3,68	3,80
Cetyloxyd	1	233	100,00	100,00	100,00.

Die Verbindung ist äufserst beständig. Scheidewasser und Chlorwasserstoffsäure lassen sie auch kochend unverändert. Concentrirte Schwefelsäure zerstört sie. Durch Erhitzen erleidet sie eine theilweise Zersetzung; bei 180° tritt Bräunung und ein schwacher fettiger Geruch auf, der davon herzurühren

scheint, sowie auch eine kleine Menge eines bräunlichen Destillats, das von dieser Temperatur an abdunstet. Bei weit höherer Temperatur, wahrscheinlich nahe an 300°, geht das Cetyloxyd unverändert lebhaft destillirend über. Die Siedpunktsbestimmung war mir der geringen Menge des Materials wegen nicht möglich; aber gewifs siedet es höher, als für das Aethal angegeben wird.

Cetylaldehyd.

Ein dem vorigen völlig ähnlich sehender Körper, den man durch Einwirkung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhält. Aethal und ungefähr eine gleiche Gewichtsmenge des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure gemengt reagiren, sobald das Aethal geschmolzen ist, lebhaft, anfänglich sogar stürmisch. Schwärzung der Masse und heftiges Schäumen begleiten die Reaction, die jedoch bald an Heftigkeit nachläfst und, wenn es nöthig scheint, zur Vollendung durch Erwärmen unterstützt werden kann. War die anfänglich angewandte Temperatur zu hoch, oder die Schwefelsäure zu concentrirt, so erhält man nichts, als eine dunkle harzige Masse, die sich jeder weiteren Reinigung entzieht. Nach günstigem Erfolge aber wurde die Fettmasse durch Auskochen mit Wasser, bis sich dieses nicht mehr färbte, möglichst gereinigt, dann aus schwächerem und stärkerem Alkohol, aus Aether durch Ausfällen mit Alkohol, aus einem Gemenge von Alkohol und Aether, und endlich wieder aus kochendem Alkohol allein umkrystallisirt, bis sie farblos und schön krystallisirt erhalten war. Auskochen mit Wasser, Waschen der Krystalle, und endlich Filtriren der geschmolzenen Masse durch Baumwolle, diente zur Befreiung von den unorganischen Verunreinigungen, welche sich nur sehr schwer abscheiden lassen, wie überhaupt die ganze Reinigungsarbeit eine sehr mühevolle, und die Ausbeute eine sehr geringe ist. Ein grofser Theil läfst sich

von den Chromverbindungen nicht trennen und bleibt als schwärzlich-graue Masse vom Weingeist ungelöst zurück. Gereinigt und trocken zeigt es den Schmelzpunkt von 52°, bei 50° strahlig, wie das Cetyloxyd, erstarrend; bei 160° bräunt es sich; es scheint sehr schwer flüchtig. Das Resultat der Analysen folgt:

I. 0,3217 Grm. gaben 0,9388 Kohlensäure und 0,3857 Wasser.

II. 0,1578 Grm. geben 0,5475 Kohlensäure und 0,2224 Wasser.

Daraus die vergleichende Zusammenstellung:

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	32	192	80,00	79,59	79,51
Wasserstoff	32	32	13,33	13,32	13,16
Sauerstoff	2	16	6,67	7,09	7,33
Cetyl-Aldid	1	240	100,00	100,00	100,00.

Alle Versuche, Verbindungen dieses Körpers mit Ammoniak oder Anilin herzustellen, blieben fruchtlos. Weder durch Einleiten von Ammoniakgas in die kalte oder erwärmte alkoholische oder ätherische Lösung, noch in das geschmolzene Fett bis zu einer Temperatur von 150° erwärmt, eben so wenig durch Behandlung mit Anilin bei dieser Temperatur, konnte ich eine Einwirkung erhalten; die Eigenschaften blieben ungeändert. Es fehlte an Material, um weitere Modificationen der Versuche einzuleiten, von denen sich ein Resultat erwarten liefse, denn ich zweifle kaum an dem Bestehen dieser Verbindungen, welche so charakteristisch für die Aldehyde sind, deren schwierige Bildung im vorliegenden Falle aber vielleicht in gewisser Beziehung zu der geringen Affinität steht, welche die Fette, selbst ihre Säuren, zum Ammoniak zeigen.

Der das Aldehyd bildende Procefs ist übrigens kein einfacher, so wenig als er es in den übrigen Alkoholreihen ist.

Es scheinen Producte einer weiter gegangenen Oxydation aufzutreten, welche eben auch die Reinigung des Aldehyds erschweren und die Ausbeute verringern. Bei dem Mangel an charakteristischen Verbindungen ist die Gewifsheit von der Reinheit des Präparates nur an die Stabilität gewisser Eigenschaften gebunden; diese, die Entstehungsart und die Resultate der Analysen sind die einzigen Thatsachen, welche hier die Annahme der obigen Formel, ohne wesentliches Bedenken, empfehlen.

Tricetylamin.

Unterwirft man Jodcetyl der Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit, oder in ätherischer oder alkoholischer Lösung der Einwirkung des getrockneten Ammoniaks, so erfolgt keine Veränderung. Leitet man aber Ammoniakgas durch das bis 150° erwärmte Jodür, so tritt allmälig eine Trübung ein, die sich rasch zu einem reichlichen Niederschlage eines weifsen pulverigen Körpers mehrt, wenn die Temperatur bei ungefähr 180° erhalten wird. Diese Ausscheidung ist Jodammonium, das sich aus der klar geschmolzenen Masse leicht absetzt, sobald die Einwirkung vollendet ist, wozu es aber selbst für wenige Grammen Cetyljodürs mehrerer Stunden bedarf. Die Reinigung der Verbindung geht auf dieselbe Art, wie bei den früher beschriebenen Körpern, leicht vor sich. Sie krystallisirt dann aus kochendem Alkohol, indem auch ihre Löslichkeitsverhältnisse den beschriebenen gleich sind, in feinen weifsen Nadeln, welche getrocknet und in gröfseren Parthieen eine schwach gelbliche Tinte zeigen. Sie schmilzt bei 39°, erstarrt bei 33° nur sehr langsam und eigenthümlich, indem sich an den Stellen gröfserer Abkühlung einzelne Krystallrosen bilden, die sich allmälig vermehren und sich tangirend Zwischenräume und Vertiefungen bilden, welche die sich stark zusammenziehende Masse nicht mehr ausfüllt. Mit Säuren erfolgen Verbindungen

dieses Körpers, die aber nur in Aether und Alkohol leicht, vorzüglich beim Erwärmen löslich, in Wasser aber gänzlich unlöslich sind. Dieses Verhalten hatte mich bei der geringen Menge verfügbaren Materials über die basische Natur der Verbindung getäuscht und sie als indifferent zu beschreiben veranlafst. Die später wieder unter günstigeren Umständen aufgenommenen Versuche haben aber jeden Zweifel beseitigt, dafs eine Basis vorliege, die sich als Ammoniakbase charakterisirt. Ihr chlorwasserstoffsaures Salz krystallisirt aus heifsem Alkohol in glänzenden Nadeln, ist schwerer schmelzbar, aber leichter löslich als die Base selbst, welche sich daraus durch Kali am besten in kochender alkoholischer Lösung ausscheiden läfst. Leichter selbst als Wasser, schwimmt sie dann ölig geschmolzen auf der Oberfläche. Vollständig gelingt jedoch die Ausscheidung aus dem Salze wegen der Schwerlöslichkeit der Base in Weingeist nicht, weshalb ihre Reinigung durch die Verwandlung in das Salz und dessen Zerlegung minder leicht gelingt, als ihre directe Reindarstellung durch Umkrystallisiren auf die beschriebene Art, obschon das Salz als leichter löslich sich schneller von den harzigen Verunreinigungen trennen läfst.

Es liefs sich aus der Entstehungsweise die Bildung einer cetylirten Base voraussetzen. Die Analyse erwies sie als Ammoniak, dessen Wasserstoff völlig durch Cetyl vertreten war; der Stickstoff wurde qualitativ erkannt.

0,283 Grm. gaben 0,8663 Grm. Kohlensäure und 0,369 Wasser.

Daraus folgt :

	gefunden	Aeq.	berechnet	
Kohlenstoff	83,49	96	576	83,60
Wasserstoff	14,49	99	99	14,37
Stickstoff	—	1	14	2,03
		1	689	100,00.

und mit der Formel $C_{96} H_{99} N$ der Name Tricetylamin.

Weingeistiges Platinchlorid erzeugt in der gleichen Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes sogleich eine Trübung, welche auf der Ausscheidung der Doppelverbindung in Gestalt eines isabellgelben, fast pulverigen Niederschlages beruht, der sich bald absetzt und in Alkohol nur wenig, in Wasser aber gar nicht löslich ist. Durch Waschen mit Wasser und Weingeist gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet, wurden Mengen dieses Salzes von verschiedenen Bereitungen der Base benutzt, um den Platingehalt zu bestimmen. Die dadurch erhaltenen Zahlen folgen hier und bestätigen die angenommene Formel :

I. 0,306 Grm. Platinsalz gaben 0,034 Platin.
II. 0,1135 Grm. Platinsalz gaben 0,0128 Platin.
III. 0,264 Grm. Platinsalz gaben 0,0031 Platin.

	Platinprocente		
	I.	II.	III.
	11,11	11,28	11,74

Der Formel $C_{96}\,H_{99}\,N\,Pt\,Cl_3 = \left.\begin{matrix} C_{32}\,H_{33} \\ C_{32}\,H_{33} \\ C_{32}\,H_{33} \end{matrix}\right\} N, H\,Cl, Pt\,Cl_3$

entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. chlorwasserstoffsaures Tricetylamin	712,5	80,76	—
2 » Chlor	71	8,05	—
1 » Platin	98,68	11,19	11,37
1 » Platinsalz	882,18	100,00.	

Die Zusammensetzung der Base kann demnach keinem Zweifel mehr unterliegen. Das Verständnifs derselben ist durch die Entdeckungen Hofmann's gegeben. Indem mit ihr die Möglichkeit der Wasserstoffvertretung durch Cetyl im Ammoniak erwiesen ist, vermehrt sich abermals die Zahl dieser merkwürdigen Verbindungen um die Ziffer ihrer mathematischen Combinationen mit den gegebenen Elementen. Sie selbst jedoch ist dem Aequivalente nach die unter allen am höchsten zusam-

mengesetzte, ja es dürfte kaum unter den einfachen Verbindungen von unzweifelhafter Constitution eine sie hierin übertreffende vorliegen. Sie ist für diese Basenreihe für jetzt nach Oben ein Grenzwerth, ein interessanter Beitrag zu deren allgemeiner Charakteristik. Aus der Gruppe der Fette stammend, ein fester Körper, ist sie eine wenn auch schwache Base, und nur dieser Charakter ist es noch, der sie mit dem Ammoniak verbindet, durch welchen allein der gemeinschaftliche Typus sich noch ausdrückt. Die Höhe des Aequivalentes, von der Vertretung des einfachen Elementes durch die complexe Gruppe abhängig, also die Stellung der Elemente im Typus und daher auch diesen nicht ändernd, ändert nicht die Art der chemischen Anziehung, aber ihre Intensität ist ein durch die Induction an eben diesen Basen erwiesener und durch dieses neue Beispiel bestätigter Satz, wovon die niederen Basen in ihrem Verhalten gegen Ammoniak eine gewifs nur scheinbare Ausnahme bilden, wenn man ihre Flüchtigkeitsverhältnisse berücksichtigt. Um so schwächer aber mufs die basische Natur des Tricetylamins sein, da es noch bei 180° vom Ammoniak übertroffen wird. Gewifs ist diese Base auch nicht die letzte nach Oben erreichbare Substitution im Ammoniak; sie ist keine absolute Grenze, welche wahrscheinlich weit höher liegt und einen nicht mehr basischen Charakter an sich tragen wird. Ich übergehe hier eine weitere Begründung dieser Behauptung, die auf einfacher Schlufsfolge aufserhalb jeder Hypothese beruht, um den Zusammenhang der experimentellen Resultate nicht zu stören. Eigenthümlich und an die Erfahrungen Hofmann's bei Gelegenheit der Darstellung der Amylbasen*) erinnernd, scheint der Umstand, dafs durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Cetyljodür nur Tricetylamin gebildet wird und keine der beiden niedriger cetylirten Basen. Weder durch Unter-

*) Diese Annalen LXXIX, 20.

brechung des Processes, als noch ein bedeutender Theil des Jodürs unzerlegt geblieben war, noch bei Fortsetzung desselben bis die Zerlegung vollendet war, liefs sich ein geändertes Resultat erzielen. Die unter I und II angeführten Platinbestimmungen beziehen sich auf den letzteren Vorgang, jene unter III aber auf den ersteren. Sie beseitigen jeden Zweifel an der Identität des Productes. Dafs jene Basen bei der in Anwendung gebrachten Temperatur nicht sollten bestehen können, ist durchaus nicht wahrscheinlich, und es bleibt dann nur noch die, wie mir scheint, sich rechtfertigende Erklärung übrig, dafs sie bei dieser Temperatur kräftiger auf das Jodcetyl wirken, als das Ammoniak, und entstehend sich sogleich höher cetyliren. Ihre Darstellung nach Wurtz's Methode würde wahrscheinlich besser gelingen.

Cetylophenylamin.

Die Darstellung der Anilinbasen gelingt leichter, indem die Einwirkung von Anilin auf Jodcetyl bei niedrigerer Temperatur vor sich geht und sich rascher vollenden läfst. Es entstehen, wenn das Jodür im Ueberschufs vorhanden ist, beide Basen, bei überwiegendem Anilin aber nur das Cetylophenylamin, ganz entsprechend den Beobachtungen Hofmann's an den Aethylbasen *). Zur Darstellung desselben schien es vorzuziehen, den letzteren Vorgang zu benutzen, da die Trennung der beiden Basen mit Schwierigkeiten verbunden ist. Indem die Anilinmenge wenig das Verhältnifs gleicher Aequivalente übersteigend gewählt wurde, ging die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Nach wenig Tagen hatten sich Krystalle von jodwasserstoffsaurem Anilin ausgeschieden, während die Masse erstarrt war. Leichter und vollständiger aber beendet sich der Procefs bei Erwärmung im Wasserbade; tritt

*) Diese Annalen LXXIV, 128.

keine Vermehrung der Krystalle mehr ein, so ist er vollendet. Nach der Abscheidung des Anilinsalzes durch Aether und Wasser gelingt die Reinigung der Base sehr leicht durch die Verwandlung in das chlorwasserstoffsaure Salz und dessen Zerlegung mittelst Kalilösung, da die Base hinlänglich leicht in Alkohol löslich ist. Durch endliches Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist erhält man sie rein, in schönen silberglänzenden Schuppen, welche bei 42° schmelzen, bei 28° ähnlich dem Tricetylamin erstarren, eine feste, gelblichweifse, aus Krystallrosen gefügte Masse bildend, in ihren Oberflächenzeichnungen an Astraeen erinnernd. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol, fällt die Metallsalze nicht, noch reagirt sie auf Pflanzenfarben. Ihre Salze verhalten sich gleich jenen der vorigen. Das chlorwasserstoffsaure und salpetersaure krystallisiren aus den Lösungen in glänzenden weifsen Nadeln, das letztere aber zersetzt sich leicht unter Schwärzung beim Erwärmen oder Verdunsten des Lösungsmittels. Das Oxalat bildet weifse, filzig-verworrene Nadeln. Das schwefelsaure Salz scheint das am löslichsten zu sein, läfst sich aber ebenfalls durch Ausfällen mit Wasser vollständig erhalten, durch welches Mittel sich die Salze aus den alkoholischen Lösungen flockig ausscheiden. Alkoholische Lösungen des chlorwasserstoffsauren Salzes und Platinchlorids erzeugen keinen Niederschlag, die Doppelverbindung fällt aber bei Zusatz von Wasser, in welchem sie unlöslich ist, in krystallinischen Flocken röthlichgelb heraus.

Die Ergebnisse der Analyse sind folgende :

I. 0,2809 Grm. durch Umkrystallisiren gereinigter Base gaben 0,8597 Kohlensäure und 0,3137 Wasser.

II. 0,332 Grm. durch Zerlegung des salzsauren Salzes erhaltene Base gaben 1,0117 Kohlensäure und 0,3715 Wasser.

Die Formel $C_{44}\,H_{39}\,N = \left.\begin{matrix} C_{32}\,H_{33} \\ C_{12}\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ erweist die Vergleichung übereinstimmend mit den gefundenen Zahlen, wie folgt:

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	44	264	83,28	83,47	83,11
Wasserstoff	39	39	12,30	12,41	12,43
Stickstoff	1	14	4,42	—	—
Cetylophenylamin	1	317	100,00.		

0,3605 Grm. Platinsalz gaben 0,0685 Platin; daraus Platinprocente 19,00.

Die Formel $C_{44}\,H_{40}\,N\,Pt\,Cl_3 = \left.\begin{matrix} C_{32}\,H_{33} \\ C_{12}\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N\,H\,Cl,\ Pt\,Cl_2$ verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
1 Aeq. chlorwasserstoffs. Cetylophenylamin	353,5	67,57	—
2 „ Chlor	71	13,57	—
1 „ Platin	98,68	18,86	19,00
1 » Platinsalz	523,18	100,00.	

Bicetylophenylamin.

Cetylophenylamin mit Cetyljodür, in welchem es sich beim Erwärmen leicht löst, im Verhältnisse gleicher Aquivalente gemengt und einer Temperatur von beiläufig 110° unterworfen, zerlegt sich rasch, indem sich das jodwasserstoffsaure Salz der neuen Base bildet, wodurch die Masse nach dem Erkalten fest erstarrt. Eine gleichzeitige, durch dunkle Färbung sich zeigende Zersetzung erschwert die Reinigung, welche man am zweckmäfsigsten so vorzunehmen scheint, dafs man das Salz oberflächlich mit heifsem Alkohol reinigt, dann durch kochende alkoholische Kalilauge möglichst vollständig zerlegt, die ausgeschiedene Base mit Alkohol auskocht, in das chlorwasserstoffsaure Salz überführt, und dieses, bis es weifs geworden,

aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Das letztere gelingt etwas schwer, indem sich das Salz in kochender Lösung unter Ausscheidung dunkler Schmiere theilweise zerlegt. Eben so wenig gelang es mir, die Base in zur Analyse genügender Reinheit zu erhalten, woran vorzüglich die ganz besondere Schwerlöslichkeit derselben, selbst in kochendem Alkohol, und die dadurch bedingte Schwierigkeit der Zerlegung ihrer Salze Schuld tragen mag, welche bei geringen Mengen von Material die Reinigung unmöglich macht. So weit sich ihre Eigenschaften abnehmen liefsen, war sie der vorigen sehr ähnlich, jedoch früher schmelzend und aus dem geschmolzenen Zustande nur sehr langsam wieder erstarrend, aufser bei sehr niedriger Temperatur, welche das Erstarren beschleunigt. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt sie in Krystallrosen, sowie auch das jodwasserstoffsaure Salz; das chlorwasserstoffsaure ist körnig. Dessen Lösung mit Platinchlorid versetzt giebt einen weifslichen Niederschlag, der sich in erwärmtem Aether und Alkohol leicht löst, aber mit letzterem sich gleichzeitig unter Verharzung und Schwärzung zersetzt. Aus der ätherischen Lösung läfst sich das Salz jedoch umkrystallisiren, daher ich diesen Umstand zur Reinigung benutzte. Das Salz ist dann fast weifs mit schwach röthlicher Färbung, es läfst sich kaum durch Schwefelwasserstoff, besser durch Kalilauge zerlegen.

Die Analysen beziehen sich auf diese Doppelverbindung; leider stimmen sie wegen den Schwierigkeiten der Reindarstellung nicht so vollkommen, als es wünschenswerth wäre, doch dürften sie zur Feststellung der Zusammensetzung genügen.

Die zu den verschiedenen Bestimmungen angewandten Mengen stammten von jedesmaliger selbstständiger Bereitung der Base.

I. 0,1843 Grm. Platinsalz gaben 0,4175 Grm. Kohlensäure und 0,159 Grm. Wasser.

II. 0,4025 Grm. Platinsalz gaben 0,055 Grm. Platin.
III. 0,2995 Grm. Platinsalz gaben 0,0405 Grm. Platin,
oder in Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	61,78	—	—
Wasserstoff	9,58	—	—
Platin	—	13,66	13,52

Die Formel $C_{76} H_{72} N Cl_3 Pt = \left.\begin{matrix} C_{32} H_{33} \\ C_{32} H_{33} \\ C_{12} H_3 \end{matrix}\right\} N H Cl, Pt Cl_3$
verlangt folgende Werthe, welche mit den gefundenen zusammengestellt erscheinen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	76	456	61,03	61,78
Wasserstoff	72	72	9,64	9,59
Stickstoff	1	14	1,87	—
Chlor	3	106,5	14,25	—
Platin	1	98,68	13,21	13,59
Platinsalz	1	747,18	100,00.	

Die Vertretung des vierten Aequivalentes Wasserstoff im Ammonium durch Cetyl habe ich weder für die Ammoniak- noch für die Anilinbasen versucht. Die Schwierigkeiten der mechanischen Behandlung, welche sich in so hohem Grade bei allen Verbindungen der Cetylreihe einfinden, schneiden jede Aussicht auf Erfolg ab, wenn man nicht über grofse Mengen von Material verfügen kann. Uebrigens scheint die Entstehung der Ammoniumbasen keinem gegründeten Zweifel zu unterliegen. Indem diese Versuchsreihe mit den Verbindungen abschliefst, deren Erörterung ihre Aufgabe war, scheint sie im Allgemeinen den Voraussetzungen entsprochen zu haben, an welche sie geknüpft wurde. Sie hat die Alkoholnatur des Aethals aufs Neue und in verschiedenen Richtungen nachge-

wiesen, und die Uebereinstimmung des in ihm angenommenen Radicals mit seinen Homologen in den zur Untersuchung gewählten Verhältnissen durch einen ungeschmälerten Reichthum an Analogieen aufser Zweifel gestellt. In so fern ihre Aufgabe darin bestanden hat, die Entstehung entsprechender Verbindungen unter ähnlichen Bildungsumständen zu erkennen, so war sie leicht zu lösen, um so mehr, als sie auf eine kleine Zahl von Fällen beschränkt blieb; ihr anderer Theil, die Frage nach einer gründlichen Charakteristik des Erkannten, kann kaum als dem Anfang der Erörterung näher gerückt betrachtet werden, indem die Schwierigkeiten, mit welchen die Beobachtung überhaupt bei diesem eigenthümlichen Körper zu kämpfen hat, sie auf das Oberflächlichste und Allgemeinste beschränken mufste. So unvollständig aber auch die Reihe dieser zusammenhängenden Verbindungen geblieben ist, und so lückenhaft und vereinzelt ihre Eigenthümlichkeiten vor uns liegen, so läfst sich doch Gemeinschaftliches in ihrer Erscheinung nicht verkennen, das sich gleichsam durch das Verschiedene im Entsprechenden anderer Reihen ergänzt. Dieses mufs sich theils an dem Zustande der Ruhe oder des chemischen Gleichgewichts als äufsere Eigenschaft der gebildeten Verbindung zeigen, theils an jenem der Bewegung, des chemischen Wechsels, als das Entstehen und die Veränderung der Körper begleitende Erscheinung. Was erstere betrifft, so zeigt sich manche Eigenthümlichkeit, welche sich gleichsam in aufsteigender Reihe der Homologen immer deutlicher vorbereitet, und in den Cetylverbindungen in der numerischen Ueberwiegenheit seiner Zusammensetzung entsprechenden Schärfe hervortritt. Verbindungen, welche für das Methyl gasförmig, für Aethyl flüssig, für Amyl ölig sind, werden hier fest, und in ähnlichem Verhältnisse scheint ihre Flüchtigkeit sich hinaufzurücken. Leider hatte mich der Mangel an Material gezwungen, auf die hier so wesentlichen Siedepunktsbestimmungen zu verzichten; doch werden

diese, aus oberflächlichen Beobachtungen zu schliefsen, in den meisten Fällen eine 300° übersteigende Temperatur ermitteln; eine Thatsache, die im Allgemeinen wohl mit der Siedpunktstheorie übereinstimmt, welche zwischen der Methyl- und der Cetylreihe einen Abstand von mehr als 300° voraussetzt; manche dieser Verbindungen werden, wie das Cetyljodür, sich gar nicht mehr verflüchtigen lassen. Ob eine bestimmte Beziehung zwischen den Schmelz- und den Siedpunkten besteht, läfst sich demnach nicht entscheiden, da die Anhaltspunkte fehlen. Die ersteren scheinen übrigens dennoch auf bestimmte Verhältnisse gegründet und daher auch unter sich im Zusammenhange. So liegen die Schmelzpunkte der Haloïdverbindungen, welche die Wasserstoffsäuren vertreten, unter sich näher, weit ab von jenen der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, welche wieder unter sich eine enger begrenzte Gruppe bilden. In dieser scheint übrigens eine gewisse Uebereinstimmung zu herrschen. So schmilzt Aethal bei 48°, Cetyloxyd bei 55°, das Cetylsulfhydrat bei 50°,5 und das Sulfür bei 57°,5. Der Abstand der beiden letzteren ist eben so grofs, wie jener der erstgenannten, und das Mercaptan schmilzt um eben so viel höher als das Aethal, als das Sulfür über dem Cetyloxyd. Es fehlt der Beurtheilung an Thatsachen, ob diese Beziehungen über den Zufall hinausgehen, und sie scheinen für jetzt nur bemerkenswerth, indem sich an sie die Aussicht knüpft, dafs das Studium der hoch zusammengesetzten Alkohole dieselbe Uebersicht über die Schmelzpunkte gewähren werde, welche die niederen für die Siedepunkte eröffnet haben. Die Verhältnisse zwischen den Schmelzpunkten der höheren und den Siedepunkten der niederen Homologe sind ebenfalls unklar. So schmilzt allerdings das Jodür des Cetyls höher, als das Bromür und Chlorür, wie jenes des Methyls und Aethyls höher siedet, als die entsprechende Brom- und Chlorverbindung, das Sulfür über dem Mercaptan, aber das Aethal macht mit dem Cetyloxyd schon eine Aus-

nahme, und die Schmelzpunktsverhältnisse der Basen lassen sich eben so wenig beurtheilen. Uebrigens ist es klar, dafs diese Frage gelöst ist, sobald man das Verhältnifs beider Erscheinungen an demselben Körper erkannt hat.

Die übrigen übereinstimmenden Eigenschaften der Cetylverbindungen beschränken sich auf nahezu gleiche Löslichkeitsverhältnisse, und ein gleiches Aussehen der sich verwandten Gruppen; Umstände, die sich auch in den übrigen Reihen geltend machen, aber des exacten Ausdrucks entbehren.

Was endlich den chemischen Wechsel in der Reihe betrifft, so zeigt er allerdings gemeinschaftliche Eigenthümlichkeiten, aber es hält schwer sie zu bezeichnen, wenn der Ausdruck mit der festen Begriffsbestimmung fehlt. Er kann als ein minder lebhafter gelten als in den unteren Homologen. Die Verbindungen, wenn sie auch durch Einwirkung derselben Stoffe entstehen, bilden sich schwerer, langsamer; sie müssen durch fördernde Einflüsse unterstützt werden, und entstanden zeigen sie eine geringe Veränderlichkeit und geringe Neigung zum weiteren Wechsel. Es ist nicht die Art, aber die Intensität der Affinitätsäufserung geändert, und diese Aenderung ist eine zunehmende mit der zunehmenden Höhe der Zusammensetzung aller homologen Reihen. Man könnte an die Massenbewegung im Grofsen denken und an ein Trägheitsmoment der Masse, das mit der Masse wächst. So viel ist thatsächlich, dafs wir zur Herbeiführung ganz bestimmter und gleicher Reactionen in der höheren Reihe eine Temperaturerhöhung vornehmen, deren Heftigkeit wir in der niederen durch Herabdrücken der Temperatur mäfsigen. Wenn wir die Temperaturgrenzen, bei welchen eine und dieselbe Verbindung durch alle Reihen eine bestimmte Veränderung erfährt, kennen würden, so wären sie vergleichbar, und es ist nicht zu zweifeln, dafs sie unter sich commensurabel, und den Siedepunktsabständen derselben Reihe proportional, wenn nicht gleich sein würden. Ich denke, dafs

es eine empirische Vermuthung sei, die sich aus der Identität der Affinitäts- und Cohäsionsverhältnisse, als Aeufserungen derselben Kraft, a priori voraussetzen liefse. Wenn man ferner für alle Verbindungen Einer Reihe diese Temperaturgrenzen, welche man die untere Reactionsgrenze derselben nennen könnte, in Verbindung setzte, so erhielte man gleichsam die untere Grenze einer Reactionszone für die Reihe, deren obere bei der Temperatur der eintretenden Selbstentmischung läge. Diese Reactionszonen ständen, gleichsam mittlere Werthe ersetzend, in demselben Abstandsverhältnisse, wie ihre Componenten, und sind diese Werthe für zwei Reihen vollständig bekannt, so würde sich aus diesen das allgemeine Verhältnifs für alle übrigen, oder aus der Ermittelung dieses Verhältnisses für einen einzelnen speciellen Fall für diesen in jeder anderen Reihe die Aenderung berechnen lassen, vorausgesetzt, man kenne die Aenderung, welche die Affinität eines dritten Körpers mit dieser Temperaturänderung erfährt, welche sich aber immer aus constanten Differenzen ergeben und dadurch ein Mittel zur Bestimmung der Affinitätsänderung als Function der Temperatur liefern würde.

Eine weitere Folgerung wäre, dafs, in so fern jede Reihe aus Derivaten eines Prototyps besteht, für die oberste alle Glieder bis auf dieses Null würden, und dieses wäre indifferent, sowie auch jedes oberste Glied eines und desselben Derivates in irgend einer Reihe indifferent werden mufs, nämlich in dem Sinne, dafs es durch gleiche Mittel nicht mehr veränderlich ist.

Nachdem endlich die Art der chemischen Anziehung eine Function des Typus ist, und dieser eben in dem Begriff des Homologen erhalten bleiben soll, so kann diese sich als Richtung der Kraft nicht ändern, mit der blofsen Aenderung des Aequivalenten, aber ihre Intensität kann Null werden, in so fern jene Aenderung in bestimmter Richtung sie vermindert hat, und

sie wird Null werden an der Grenze, wo die Auflösung des Typus selbst beginnt, oder im obersten Gliede wird jedes Derivat indifferent und neutral zugleich.

Welche Anordnung auch der Reihe und Gruppe in ihren Gliedern zu Grunde gelegen hat, die Linien- und Flächenbegrenzungen jener Zonen werden parallel sein müssen, in so fern nur jene Anordnung die gleiche war. Ihre Gestalt und ihr Gesetz aber werden von der Art dieser Anordnung und den Beziehungen abhängig sein, welche sie bedingen.

Die Isothermen, welche sich eben so für die Reihe und Gruppe werden ziehen lassen, können bei messender Vergleichung der Affinitätserscheinungen dienen, bei Beurtheilung der Werthgleichheit derselben aber finden sie Berücksichtigung.

Wenn man in allgemeinster Auffassung die Affinität als eine Function (hier wie oben im mathematischen Sinne des Wortes) des Typus, Elementes und Aequivalentes ansehen mufs, so wird man auch frei construirend die in einer oder der anderen Richtung bedingten Veränderungen in ihren numerischen Beziehungen durch die linearen Verhältnisse einer Coordinatenaxe ausdrücken können, in deren Relationen die allgemeine Auflösung des Problems liegt. Es wird um so einfacher, wenn eine oder zwei Coordinaten constant bleiben, und nur unter diesen einfachsten Bedingungen kann der Versuch beginnen. Von dem vergleichenden Studium der Alkohole läfst sich zunächst Material erwarten, und in so fern für einen Theil jener Fälle in den Temperaturverhältnissen ein Mafsstab der Vergleichung liegen mag, würden die hoch zusammengesetzten Alkohole Erfolg versprechen.

Die Erwähnung allgemeiner, und daher auch völlig bekannter Abstractionen kann aber in der vorliegenden Untersuchung keine andere Bedeutung haben, als die des Suchens nach einer klareren Bezeichnung für die sich schon in den wenigen bekannten Fällen aussprechende Eigenthümlichkeit der

Cetylreihe und deren Beziehungen zu ihren übrigen Genossen in der Alkoholgruppe.

Möge mir Herr Prof. Gottlieb erlauben, ihm schliefslich für die mir gewordene Anregung und Unterstützung zu danken, welche allein die Aufnahme und Durchführung dieser Versuche ermöglicht haben.

Bericht über die angebliche Verfälschung des bitteren Biers (Pale Ale) mit Strychnin;

von *Th. Graham* und *A. W. Hofmann.*

London den 26. April 1852.

Auf die Veranlassung des Hrn. Allsopp haben wir eine Reihe von Versuchen über die Reinheit des bitteren Bieres angestellt, mit besonderer Berücksichtigung der angeblichen Verfälschung dieses Getränkes durch Strychnin; die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den folgenden Zeilen niedergelegt.

Das angeblich als Ersatzmittel des Hopfenbitters verwendete Strychnin ist ein schöner krystallisirbarer Stoff, der aus der Nux vomica dargestellt wird. Er gehört zu derjenigen Klasse von Pflanzenprincipien, welche man Alkaloïde nennt, und aus welcher das Chinin der Chinarinde und das Morphin des Opiums die bekanntesten Beispiele sind. Diese Substanzen haben in geringer Dose nicht selten bemerkenswerthe heilkräftige Eigenschaften, wirken aber in gröfseren Gaben häufig als energische Gifte; sie besitzen fast sämmtlich einen intensiv bitteren Geschmack. Alle diese Eigenschaften sind bei dem Strychnin in besonders hohem Grade entwickelt. In ganz geringen Dosen ist das Strychnin eins der wirksamsten Heil-

mittel; aber schon ein halber Gran ist hinreichend, die heftigsten Vergiftungszufälle hervorzubringen, und dieselbe Quantität ertheilt 6 bis 8 Gallonen Wasser einen unverkennbar bitteren Geschmack.

Die Menge Strychnin, welche erforderlich ist, dem Bier die Bitterkeit des *Pale Ale* zu verleihen, beträgt nach unseren Versuchen einen Gran per Gallone oder das Doppelte der Quantität, welche tödlich wirkt. Der Preis des Strychnins ist etwa 16 Schilling (9 fl. 36 kr.) per Unze, wonach sich der Gran zu weniger als 1 Penny (3 kr.) berechnet. Schlägt man die jährliche Production von Bier in Burton auf beiläufig 200,000 Barrels an (1 Barrel = 36 Gallonen), so würde die Menge Strychnin, welche nöthig ist, dieser Masse von Bier Bitterkeit zu ertheilen, nicht weniger als 16,448 Unzen betragen und eine Summe von Liv. 13,158 (157,896 fl.) kosten, während es sehr zweifelhaft ist, ob überhaupt mehr als 1000 Unzen Strychnin in der ganzen Welt producirt werden. Die Bitterkeit des Strychnins ist von gleicher Intensität, wie die des Hopfens, allein sie besitzt einen durchaus verschiedenen Character; beide Bitter lassen sich leicht von einander unterscheiden, wenn man sie mit einander vergleicht. Das Hopfenbitter wird augenblicklich wahrgenommen, es ist von einem eigenthümlichen, aromatischen Beigeschmack begleitet und verliert sich eben so schnell als es sich bemerklich machte; die Bitterkeit des Strychnins wirkt weniger augenblicklich, allein die Wirkung einmal eingetreten, verschwindet weniger schnell und ähnelt allmälig derjenigen, welche ein Metallsalz auf die Zeuge hervorbringt. Hopfenbitter und Strychninbitter lassen sich in der That leicht neben einander erkennen, wenn man sie mit Aufmerksamkeit schmeckt.

Nichtsdestoweniger würde es gewagt seyn, auf den blofsen Geschmack hin über die Gegenwart oder Abwesenheit von Strychnin in einem verdächtigen Biere abzusprechen, und die

wirkliche Abscheidung der giftigen Substanz und ihre Identificirung mittelst eines untrüglichen chemischen Reagens schien unumgänglich nothwendig, um eine so ernste Frage zu entscheiden. Glücklicherweise besitzen diejenigen Substanzen, welche sich durch die Heftigkeit ihrer Einwirkung auf den thierischen Organismus auszeichnen, nicht selten auch die characteristischesten Reactionen; ihre physiologischen und chemischen Eigenschaften sind gleich bestimmt ausgesprochen. Arsenik und Blausäure gehören zu den am leichtesten erkennbaren chemischen Körpern, und die Auffindung des Strychnins bietet keine gröfsere Schwierigkeiten.

Strychnin, selbst wenn es in nicht gröfserer Menge vorhanden ist, als $\frac{1}{1000}$ Gran, kann auf folgende Weise erkannt werden. Das Pulver wird mit einem Tropfen unverdünnter Schwefelsäure befeuchtet und der Flüssigkeit ein Paar Krystallfragmente von chromsaurem Kali zugesetzt. Sogleich erscheint eine äufserst intensive, schönviolette Färbung an den Berührungspunkten, verbreitet sich schnell durch die ganze Flüssigkeit, und verschwindet nach einigen Augenblicken wieder. Die Gegenwart selbst von kleinen Mengen fremder organischer Substanzen verhindert jedoch das Gelingen dieser Reaction. Um das Verfahren auf die Prüfung einer so complexen Flüssigkeit, wie Bier, anzuwenden, ist es nöthig, das Strychnin zuvörderst aus der Mischung abzuscheiden und im reinen oder nahezu reinen Zustande darzustellen. Diese Aufgabe, welche auf den ersten Blick grofse Schwierigkeiten zu bieten scheint, läfst sich jedoch leicht erfüllen, und das Strychnin, wenn es wirklich im Bier vorhanden ist, absondern und mit der gröfsten Sicherheit erkennen, wie der folgende Versuch zeigt.

Eine halbe Gallone Bier, dem absichtlich $\frac{1}{2}$ Gran Strychnin zugesetzt worden war, wurde mit etwa 2 Unzen Thierkohle geschüttelt und die Flüssigkeit über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen war das Bier beinahe vollständig entbittert,

indem die Kohle der Flüssigkeit den ganzen Strychningehalt entzogen hatte. Die Kohle wurde nunmehr auf einem Filter gesammelt und ein- oder zweimal mit Wasser gewaschen. Die nächste Aufgabe war, das Strychnin von der Kohle abzuscheiden; dieſs läſst sich mit Leichtigkeit bewerkstelligen, indem man die Kohle eine halbe Stunde lang mit etwa 8 Unzen gewöhnlichen Weingeists auskocht, während das Verdampfen desselben durch eine geeignete Vorrichtung verhindert wird. Der von der Kohle abfiltrirte Alkohol wurde demnächst der Destillation unterworfen, wobei eine wässerige Flüssigkeit in der Retorte zurückblieb, in welcher das Strychnin gelöst war, jedoch noch nicht hinreichend rein, um schon jetzt die Anwendung des beschriebenen Reagens zu gestatten. Eine weitere Reinigung ließ sich leicht durch Zusatz einiger Tropfen Kalilauge und Schütteln mit etwa einer Unze Aether bewerkstelligen. Ein Theil der Aetherlösung auf einem Uhrglase abgedampft, hinterließ eine weißliche feste Masse von intensiver Bitterkeit, welche sich leicht durch das oben angeführte Verhalten zu Schwefelsäure und chromsaurem Kali als Strychnin erkennen ließ.

Nachdem wir uns durch wiederholte Versuche mit Bieren, welchen absichtlich Strychnin zugesetzt worden war, von dem unfehlbaren Gelingen dieser Methode überzeugt hatten, gingen wir zur Untersuchung einer Reihe von Bieren über, wie sie der Handel bietet. Zu dem Ende wurden verschiedene Proben ohne besondere Auswahl aus den Lagerkellern einer beträchtlichen Anzahl von Londoner Häusern (bottlers) genommen, welche das Publikum mit Allsopp's Pale Ale versorgen. Wir erwähnen Bierproben von den folgenden Firmen, von denen wir zuverlässige Documente über den Ursprung des Biers und das Datum seiner Ankunft in den bezüglichen Lagerhäusern aus Herrn Allsopp's Brauerei in der Hand haben.

(Folgen die Firmen der verschiedenen Häuser.)

Es verdient bemerkt zu werden, dafs, mit Ausnahme von 5 Bieren, die Fässer, von welchen die 26 Proben genommen wurden, sämmtlich vor dem 26. März, dem Tage, an welchem die Anschuldigung des Gebrauchs von Strychnin in der Production von bitterem Bier in die Welt gesendet wurde, in London angelangt waren.

In keinem dieser Biere ergab sich bei der sorgfältigsten Prüfung nach dem oben angeführten Verfahren auch nur eine Spur von Strychnin.

Die Anschuldigung der Verfälschung des Biers mittelst Strychnin ist in einer so vagen Weise vorgebracht worden, dafs es schwer ist, dieselbe zu fixiren und auf ihren Werth zu prüfen. Es wird weder angegeben, dafs einem besonderen, näher bezeichneten Bier Strychnin zugesetzt worden, noch ein bestimmter individueller Brauer oder Bierwirth dieser Fälschung bezüchtigt. Ein englischer Journalist adoptirt diese Anschuldigung auf die Angabe hin, dafs eine solche Ansicht von einem bekannten französischen Chemiker, Hrn. Payen, in einer seiner öffentlichen Vorlesungen in Paris ausgesprochen worden sey. Herr Payen, mit dem wir uns zu dem Ende in Beziehung gesetzt, hat uns alsbald einige Erläuterungen gegeben, welche die von ihm erhobene Beschuldigung näher präcisiren. Bei dem verstorbenen Hrn. Pelletier, dem berühmten Fabrikanten organischer Producte in Paris, war in *einem Auftrage* eine ungewöhnliche grofse Quantität Strychnin bestellt worden, dessen Bestimmung ihm damals unbekannt geblieben war; später erfuhr er, dafs diese ganze Sendung nach England gegangen und dort — so erzählte er Hrn. Payen — verwendet worden sey, um die Bitterkeit gewisser Biere zu vollenden.

Wir haben Gründe, zu glauben, dafs sich diese Bemerkung Pelletier's auf eine Periode bezieht, die etwa 10 bis 12 Jahre zurückgeht, obgleich Hr. Payen selbst sich über diesen Punkt nicht ausspricht; wir können ferner, obwohl unbekannt

mit der Gröfse der gedachten Bestellung, dennoch auf gute Autorität hin versichern, dafs 50 bis 100 Unzen Strychnin zu jener Zeit als eine ungewöhnlich grofse Bestellung erschienen seyn würde. Die oben gegebene Berechnung zeigt, wie unbedeutend eine solche Einfuhr von Strychnin für die imaginäre Verwendung dieser Substanz in den Pale Ale Brauereien gewesen wäre. Es ist ferner bekannt, dafs die Strychninfabrikation in den letzten Jahren in Frankreich nicht im Steigen begriffen war.

Herr Payen entschuldigt seine Bemerkungen durch die Anführung desselben Verdachtes, welcher in einem französischen Werke von Chevallier: Altérations et falsifications etc. enthalten sey. Dieses Werk sey bereits ein Jahr publicirt, und noch habe diese Anschuldigung keine formelle Widerlegung in England gefunden. Trotz dieses Umstandes schliefst unser gelehrter Correspondent mit dem Ausdruck des Bedaurens, dafs er jemals gesagt habe, „*dafs die Fälschung vorgekommen zu seyn scheine*", obwohl er gleichzeitig die Bemerkung hinzugefügt habe, „*dafs diese Fälschung ohne Zweifel aufgehört habe.*"

Es scheint hiernach, dafs die Anschuldigung, welche man Hrn. Payen in den Mund gelegt hat, von diesem Chemiker in der That niemals geäufsert worden ist, wenigstens soweit sich dieselbe auf die gegenwärtige Praxis dieser Fälschung bezieht, und dafs sie in Bezug auf frühere Zeiten sich einzig und allein auf die privatim ausgesprochene Meinung eines verstorbenen Chemikers stützt, dessen Gründe der Welt vollkommen unbekannt sind und immer bleiben müssen.

Schliefslich ist es kaum mehr nöthig, auf die sorgfältige chemische Prüfung hinzuweisen, welcher wir so mannichfaltige Proben von Bieren aus Hrn. Allsopp's Brauerei unterworfen haben; diese hat die vollkommene Reinheit der gedachten Biere auf das unwiderleglichste bekundet. In der That, wer so wie

wir den kolossalen Mafsstab zu beobachten Gelegenheit gehabt hat, in welchem sämmtliche Operationen dieses merkwürdigen Etablissements ausgeführt werden, mufs sich ohne Weiteres überzeugen, dafs jedes Verfahren, welches Verheimlichung erheischt, in einem solchen Geschäfte absolut unmöglich ist. Aber selbst in Abwesenheit aller dieser Gründe, schliefst die Annahme, dafs Biere irgendwo und unter irgend welchen Umständen mit Strychnin verfälscht worden, einen solchen Grad von Unwahrscheinlichkeit ein, dafs man sich jeden Argwohns in dieser Beziehung füglich entschlagen darf.

Unter der Regierung Heinrich des VII. wurde eine Verfügung erlassen, welche die Verfälschung des Ales mittelst Schwefel oder *Hopfen* verbietet. Statt des Hopfens wurden damals Salbei, Andorn (Marrubium vulgare), Kamillen und andere einheimische Pflanzen verwendet. Seit jener Zeit mufs das englische Nationalgetränk eine völlige Umwandlung erfahren haben, denn alle Sorten Bier, blafs oder braun, verdanken gegenwärtig ihren eigenthümlichen Character dem Hopfen, welchen der Brauer in seiner Malzinfusion abkocht und damit gähren läfst, und zwar ist diese Eigenthümlichkeit von den Bestandtheilen des Hopfens ebenso direct abhängig, als der Geschmack und das Aroma des Weins von der Traube bedingt wird. Man nehme ein anderes als Hopfenbitter, und die gegohrene Würze würde sich nicht länger mehr als Bier erkennen lassen.

In der That, handelte es sich nur um Bitterkeit, so sieht Jedermann ein, dafs Quassiaextract ein vollkommen harmloses und angenehmes Surrogat des Hopfens zu einem unendlich geringeren Preise liefern würde.

Allein zur Herstellung eines guten Pale Ale kann kein anderes Material als Wasser, bestes Malz und Hopfen von der ausgezeichnetsten Güte verwendet werden, und die richtige Verarbeitung dieser Stoffe erfordert die gröfste Sorgfalt und

Ansicht. Strychnin, selbst wenn kein anderer Grund vorhanden wäre, welcher seine Anwendung verböte, wird schon wegen der widerlichen metallischen Natur seines Bitters unfehlbar verworfen werden. Diese Eigenthümlichkeit seines Geschmackes würde überdiefs die Gegenwart dieses Giftes im Bier schnell verrathen. So gering auch die Menge Strychnin ist, welche erforderlich ist, dem Pale Ale den nöthigen Grad von Bitterkeit zu ertheilen, sie steigt schon in einer halben Gallone zur tödlichen Dose. Da ferner bekannt ist, dafs das Strychnin zu den Giften gehört, welche in dem Organismus accumuliren, so leuchtet ein, dafs Vergiftungserscheinungen gelegentlich selbst dem Genufs viel kleinerer Mengen, wenn derselbe mehrere Tage ohne Unterbrechung andauerte, hätten folgen müssen. Auch die heftigen tetanischen Symptome, die bei Vergiftungen mit Strychnin eintreten, hätten nicht verfehlen können, Verdacht und Argwohn zu erregen. Rechnet man hierzu noch die Sicherheit, mit der das oben angegebene Verfahren — welches von jedem Arzte und Apotheker mit Leichtigkeit ausgeführt werden kann — die kleinste Menge von Strychnin im Bier erkennen läfst, und die Annahme, dafs eine so gefährliche Substanz aus betrügerischer Absicht jemals dem Biere zugesetzt worden sey, verliert ihren letzten Halt.

Thomas Graham, *F. R. S.*,
Professor der Chemie, University College, London.

A. W. Hofmann, *Phil. D.*, *F. R. S.*,
Professor am Royal College of Chemistry, London.

An

Henry Allsopp, *Esq.*
Brewery Burton-on-Trent.

Ueber eine neue Zuckerart aus den Vogelbeeren; von *J. Pelouze* *).

Die Vogelbeeren enthalten, neben anderen Substanzen, Aepfelsäure, sauren äpfelsauren Kalk und Glucose (Krümelzucker). Der intensiv saure Geschmack dieser Früchte erlaubt nicht, in ihnen das Vorhandenseyn eines mit dem Rohrzucker identischen Zuckers anzunehmen. Durch Auspressen der Vogelbeeren erhält man einen Saft, welcher bald in Gährung übergeht und eine weinartige Flüssigkeit von sehr saurem und wenig angenehmem Geschmack liefert, die an einigen Orten den Obstwein ersetzt.

Die Versuche Piria's über die Umwandlung des Asparagins oder Amids der Aepfelsäure in bernsteinsaures Ammoniak, die Versuche Dessaignes' über die Umwandlung der freien oder an Kalk gebundenen Aepfelsäure in Bernsteinsäure, liefsen mich vermuthen, dafs man diese letztere Säure leicht durch die Einwirkung der Luft auf den Vogelbeersaft erhalten könne. Ich wurde in dieser Erwartung getäuscht; ich fand keine Bernsteinsäure in dem Vogelbeersaft, nachdem derselbe länger als ein Jahr hindurch der Luft ausgesetzt gewesen war, aber ich habe darin eine Zuckerart gefunden, welche den Gegenstand dieser Mittheilung ausmacht. Da diese Zuckerart neu ist und eine besondere Benennung nöthig macht, schlage ich dafür die Bezeichnung *Sorbin* vor.

Darstellung des Sorbins. — Die gegen das Ende September gesammelten Vogelbeeren wurden zerdrückt und durch ein Tuch ausgepreſst; der daraus gewonnene Saft wurde dreizehn bis vierzehn Monate hindurch in Schüsseln von Steingut sich selbst überlassen. Es bildeten sich zu wiederholten Malen

*) Ann. chim. phys. [3] XXXV, 282.

darin Absätze und Vegetationen, welche nicht weiter untersucht wurden. Die Flüssigkeit, welche von selbst klar geworden war, wurde decantirt, und dann bei gelinder Wärme bis zu dicker Syrupconsistenz eingedampft. Aus diesem Syrup schieden sich dunkelbraune Krystalle ab, für deren vollständige Entfärbung zweimalige Behandlung mit Kohle genügte. Wiederholte Concentrationen derselben Flüssigkeit gaben neue Quantitäten der Substanz, deren Reinigung eben so leicht wie die der zuerst erhaltenen gelang. Ein Zufall beraubte mich einer ziemlich grofsen Menge fast reinen Sorbins, die mich in den Stand gesetzt hätte, dieser Untersuchung eine gröfsere Ausdehnung zu geben; ich habe indessen die Absicht, im nächsten Herbst diesen Gegenstand wieder aufzunehmen, und die Zusammensetzung der Vogelbeeren vor und nach der Einwirkung der Luft vergleichungsweise zu untersuchen, um meine Arbeit zu vervollständigen und aufzusuchen, ob das Sorbin in diesen Früchten präexistirt oder erst durch Zersetzung derselben entsteht.

Zusammensetzung des Sorbins. — Drei Analysen wurden sorgfältig ausgeführt mit Sorbin, welches vollkommen weifs und durchsichtig war, und bei dem Verbrennen keine Spur von Rückstand liefs; die Resultate ergaben mit Gewifsheit, dafs diese Substanz gleich viel Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, und somit folgende procentische Zusammensetzung hat :

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,66
Sauerstoff	53,34
	100,00.

Die Hrn. Cahours und Cloëz, welchen ich eine kleine Quantität Sorbin zustellte, kamen ihrerseits zu demselben Resultat. Ich legte um so mehr Gewicht auf die directe Analyse der neuen Substanz, da ich über die Formel derselben, wie

sie sich aus den Verbindungen derselben mit Bleioxyd und mit Chlornatrium ableitet, noch sehr im Ungewissen bin. Die Chemiker kennen die Schwierigkeiten, welche die Bestimmung der Sättigungscapacität der meisten neutralen organischen Substanzen darbietet, und ich hatte nicht genug Sorbin zu meiner Verfügung, um diese Schwierigkeiten auf eine mich befriedigende Weise zu überwinden.

Ich will indefs doch die Resultate meiner Analysen der Verbindung des Sorbins mit Bleioxyd anführen.

Setzt man eine schwach ammoniakalische Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu einer überschüssigen Lösung von Sorbin, so bemerkt man, dafs kein Blei in Lösung bleibt und dafs sich ein weifser, bei dem Auswaschen und Trocknen schwach gelblich werdender Niederschlag bildet. Bei 100° stöfst derselbe einen schwachen Geruch nach gebranntem Zucker aus, aber die bei dieser Temperatur vorgehende Veränderung kann als unerheblich betrachtet werden.

Die Analyse dieser Verbindung gab Zahlen, welche zwischen 73,63 und 75,39 pC. Bleioxyd schwankten; nimmt man daraus das Mittel 74,5, so ergiebt sich, dafs die Quantität organischer Substanz, welche mit 1394,5 Gewichtstheilen oder 1 Aequivalent Bleioxyd verbunden ist, = 477,3 ist.

Die Formel 4 PbO, C_{12} H_9 O_9 scheint mir die mit diesen Resultaten am besten übereinstimmende zu seyn; nach ihr berechnen sich 74,4 pC. Bleioxyd.

Die directe Analyse der Bleioxydverbindung gab 11,2 pC. Kohlenstoff und 1,48 Wasserstoff; nach der Formel berechnen sich 12,1 pC. Kohlenstoff und 1,5 Wasserstoff.

Es scheint nach diesen Daten, dafs das Sorbin die Formel C_{12} H_9 O_9, 3 HO oder C_{12} H_{12} O_{12} hat, und dafs die Bleioxydverbindung desselben durch 4 PbO, C_{12} H_9 O_9 auszudrücken ist.

Das Sorbin verbindet sich mit dem Chlornatrium und bildet damit Krystalle, welche unter dem Mikroscop betrachtet würfelförmig zu seyn scheinen; ich beschränke mich für jetzt darauf, die Existenz dieser Verbindung anzuzeigen, und werde ihre Zusammensetzung in einer zweiten Abhandlung über das Sorbin besprechen, wo ich auch auf das Aequivalentgewicht dieser Substanz nochmals zurückkommen werde. Da das Sorbin indefs grofse Analogie mit den Zuckerarten hat, so ist die Ansicht gestattet, dafs es, wie diese, 12 Aequivalente Kohlenstoff enthalte, und ich werde sein Aequivalent durch die Formel $C_{12} H_{12} O_{12}$ ausdrücken. Ich füge noch hinzu, dafs das Sorbin kein Krystallisationswasser enthält, und ohne Gewichtsverlust bis zum Schmelzen erhitzt werden kann.

Eigenschaften des Sorbins. — Das Sorbin ist farblos; sein Geschmack ist stark süfs und von dem des Rohrzuckers nicht zu unterscheiden. Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig, hart, und krachen zwischen den Zähnen wie Candiszucker; ihr specifisches Gewicht ist 1,654 bei 15°; sie sind Rectangulär-octaëder, die dem gerade-rhombischen System angehören. Wasser löst etwa sein doppeltes Gewicht an Sorbin auf; siedender Alkohol löst hingegen nur äufserst wenig, und dieses scheidet sich beim Erkalten der Lösung in octaëdrischen Krystallen aus, welche den aus wässeriger Lösung gebildeten ähnlich sind.

Eine concentrirte Lösung von Sorbin gleicht dem Syrup von gewöhnlichem Zucker; eine mit nicht ganz reiner Flüssigkeit vorgenommene Dichtigkeitsbestimmung ergab 1,372 bei 15°. Das Sorbin und der von ihm mit Wasser gebildete Syrup haben somit ein etwas höheres specifisches Gewicht, als der Rohrzucker und der Zuckersyrup.

Wird das Sorbin in Wasser gelöst und mit Bierhefe zusammengebracht, so läfst sich kein Anzeichen eintretender Gährung wahrnehmen, selbst wenn die Flüssigkeit achtund-

vierzig Stunden lang einer Temperatur von 20 bis 30° ausgesetzt war. Durch schwache Schwefelsäure wird das Sorbin nicht verändert, namentlich nicht gährungsfähig. Ich liefs einige Gramm Sorbin eine halbe Stunde lang mit einer grofsen Menge Schwefelsäure, welche mit ihrem fünf- bis sechsfachen Gewicht Wasser verdünnt war, sieden, und neutralisirte dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk; das Filtrat kam nach Zusatz von Bierhefe nicht in Gährung, und ich konnte daraus das Sorbin unverändert wieder gewinnen.

Dafs das Sorbin durch verdünnte Schwefelsäure nicht verändert wird, findet sich übrigens auch bei der Untersuchung über die Einwirkung auf polarisirtes Licht bestätigt.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt rasch auf das Sorbin ein, färbt es zuerst rothgelb, und verwandelt es bei gelindem Erwärmen in eine schwarze Masse von kohligem Ansehen, welche ich übrigens nicht weiter untersucht habe.

Wird concentrirte oder mit der Hälfte ihres Gewichts an Wasser versetzte Salpetersäure mit Sorbin erwärmt, so entwickeln sich reichliche rothe Dämpfe. Die Einwirkung, welche sehr lebhaft ist, geht von selbst während längerer Zeit vor sich. Es entsteht hierbei Oxalsäure. Das Sorbin liefert, wie der Rohrzucker, über die Hälfte seines Gewichts an dieser Säure, und diese scheidet sich in schönen farblosen Krystallen von gröfster Reinheit aus. Ich weifs nicht, ob sich bei dieser Einwirkung ein intermediäres Zersetzungsproduct, dessen Bildung der der Oxalsäure vorhergingе, bildet.

Wird eine Lösung von Sorbin unter Zusatz eines Alkali erwärmt, so färbt sie sich stark gelb und stöfst einen Geruch nach gebranntem Zucker aus. Wasser, welches nur sehr wenig Sorbin enthält, wird sehr merklich gelb, wenn man es mit Kali erhitzt. Das Sorbin löst eine ziemlich beträchtliche Menge Kalk auf; das Filtrat färbt sich beim Erwärmen gelb und ein flockiger Niederschlag scheidet sich ab, während sich

zugleich ein deutlicher Geruch nach gebranntem Zucker entwickelt.

Der Baryt verhält sich zu dem Sorbin ebenso wie der Kalk. Selbst Bleioxyd wird in der Wärme durch das Sorbin gelöst; es bildet damit eine gelbe, nach gebranntem Zucker riechende Lösung.

Das Sorbin trübt eine Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd nicht, aber auf Zusatz von Ammoniak entsteht in der Mischung ein weifser Niederschlag.

Das Sorbin löst Kupferoxydhydrat auf. Aus der intensivblauen Lösung scheidet sich nach und nach ein rother Niederschlag von Kupferoxydul ab. Auch auf eine Lösung von weinsaurem Kupferoxyd und Kali wirkt das Sorbin sowohl in der Kälte als auch in der Wärme reducirend.

Wird das Sorbin auf einem Platinblech erhitzt oder auf eine rothglühende Kohle geworfen, so verhält es sich dem gewöhnlichen Zucker zum Verwechseln ähnlich, denn es schmilzt wie der letztere, färbt sich gelb, verbreitet einen starken Geruch nach gebranntem Zucker und hinterläfst einen voluminösen Rückstand von Kohle.

Bei allmäligem Erhitzen entwickelt das Sorbin Wasserdämpfe, welche schwach sauer reagiren, und verwandelt sich in eine Säure, deren Darstellung und Eigenschaften ich kurz angeben will.

Wird das Sorbin einige Zeit hindurch auf 150 bis 180° erhitzt, so hinterläfst es einen dunkelrothen Rückstand, welcher hauptsächlich aus dieser neuen Säure besteht. Man löst diesen Rückstand in Kali oder Ammoniak, filtrirt die Lösung und versetzt sie mit einem Ueberschufs verdünnter Salzsäure. Es werden hierdurch reichliche intensiv-rothe Flocken gefällt, welche man mit destillirtem Wasser wascht, bis das Waschwasser von Chlorkalium oder Chlorammonium frei ist. Der Niederschlag

wird dann bei 120 bis 150° getrocknet; er ist eine neue Säure, für welche ich die Bezeichnung *Sorbinsäure* vorschlage.

Die Sorbinsäure ist amorph, so dunkelroth, dafs sie schwarz erscheint, unlöslich in Wasser, in Alkohol und in schwachen Säuren; sehr löslich ist sie hingegen in Kali, in Natron und in Ammoniak, mit welchen sie sepiafarbige Lösungen bildet. Es genügt eine Spur Sorbinsäure, um einer alkalischen Flüssigkeit eine merkliche Färbung mitzutheilen.

Die löslichen Salze von Kalk, Baryt, Thonerde, Eisen, Zinn, Gold und Platin bringen in den löslichen sorbinsauren Salzen voluminöse Niederschläge von gelblich-rother, verschieden intensiver Farbe hervor.

Das schwefelsaure Kupferoxyd bringt darin einen gelblichgrünen Niederschlag hervor, welcher in einem Ueberschufs von Ammoniak mit intensiv-grüner Färbung löslich ist.

Die Kobalt- und die Nickelsalze verhalten sich zu dem sorbinsauren Ammoniak verschieden. Die ersteren bilden damit einen ockerbraunen Niederschlag, welcher in einem Ueberschufs von Ammoniak unlöslich ist; die Nickelsalze hingegen bilden damit einen röthlich-braunen Niederschlag, welcher leicht und vollständig von Ammoniak gelöst wird, mit dem er eine rothe, der des sorbinsauren Ammoniaks ähnliche Lösung giebt.

Eine Analyse der Sorbinsäure gab folgende Resultate:

Kohlenstoff	57,96
Wasserstoff	5,51
Sauerstoff	36,53
	100,00.

Das sorbinsaure Bleioxyd enthält:

Bleioxyd	51,35
Sorbinsäure	48,65
	100,00.

Nimmt man für die Säure die Formel $C_{22}\ H_{18}\ O_{15}$ an, so wäre das Bleioxydsalz $3\ PbO,\ C_{22}\ H_{18}\ O_{15}$.

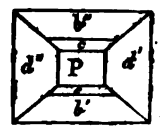
Ich habe Herrn Berthelot gebeten, das Rotationsvermögen und die Krystallform des Sorbins zu untersuchen; er ist zu folgenden Resultaten gekommen *). Das Sorbin wirkt auf das polarisirte Licht ein; in Wasser oder in Säuren gelöst dreht es die Polarisationsebene nach links. Sein Rotationsvermögen liegt zwischen dem des umgewandelten flüssigen Zuckers und dem des gleichfalls flüssigen Zuckers, welchen man aus dem ersteren nach dem Auskrystallisiren der Glucose erhält. Unter den bekannten krystallisirbaren Zuckerarten ist das Sorbin die erste, welche die Polarisationsebene nach links dreht. Eine Lösung von 0,2391 Sorbin auf 0,7609 Wasser, von 1,104 spec. Gewicht, ergab bei 5° für den rothen Strahl $[\alpha] = -35°,97$ (es ist nach Biot's Bezeichnungsweise $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot \varepsilon \cdot \delta}$, wenn ε die in der Gewichtseinheit der Lösung enthaltene Menge optisch-wirksamer Substanz, l die Länge der angewendeten Flüssigkeitssäule auf das Decimeter als Einheit bezogen, δ das spec. Gewicht der Lösung, α die für einen bestimmten Farbenstrahl beobachtete Drehung der Polarisationsebene bedeutet). Das Verhältnifs der Drehungen der Polarisationsebene für den rothen und für den Uebergangsstrahl ergab sich gerade so, wie es für den Quarz und den Zucker festgesetzt ist. Mit Erhöhung der Temperatur scheint die Drehung der Polarisationsebene etwas, jedoch nur wenig, zuzunehmen. In salzsäurehaltiger Lösung, wenn auch diese eine Viertelstunde lang auf 65 bis 70° erwärmt war und nachher zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, zeigte das Sorbin dasselbe Rotationsvermögen, wie in reiner wässeriger Lösung.

---

*) Wir theilen hier nur die Endresultate mit, mit Weglassung der Details der Beobachtungen. D. R.

Die Krystallform des Sorbins ist ein rectangulares Octaëder, eine Combination des gerade-rhombischen Systems. Von oben betrachtet (in der Horizontalprojection) haben die Krystalle das Ansehen der nebenstehenden Figur. Es wurden gemessen die Winkel:

$b'\ b'$	=	142° 53′
$b'\ b''$	=	36 20
$d'\ d'$	=	141 11
$b'\ d' = d'\ b''$	=	96 32
$b'\ o$	=	164 20
$b'\ P$	=	108 10



Setzt man die Länge der verticalen (in der Zeichnung als auf die Fläche des Papiers senkrecht stehend gedachten) Axe = 1, so ergiebt sich die der auf die Kante $b'\ b'$ rechtwinklig stehenden Axe = 0,336, die der auf die Kante $d'\ d'$ rechtwinklig stehenden Axe = 0,352. Die den Abänderungsflächen *e* zukommende Axe wäre 0,450, sehr nahe = $\frac{4}{3}$. 0,336 = 0,448. Hemiëdrische Flächen liefsen sich nicht auffinden.

Die Existenz einer eigenthümlichen Substanz von zuckerigem Geschmack in den Vogelbeeren steht wohl nicht isolirt da. Ohne Zweifel wird man in sauren und süfsen Früchten auch anderer Pflanzen aus dieser Familie Sorbin finden. Vielleicht findet man auch, dafs diese neue Substanz manchmal die Ursache des süfsen Geschmacks ist, welchen Flüssigkeiten nach der geistigen Gährung zeigen, und den man bisher nur auf Rechnung eines Ueberschusses von Zucker im Verhältnifs zu der Menge des vorhandenen Ferments schrieb.

Das Sorbin ist bemerkenswerth durch seine Zusammensetzung, die Schönheit und Regelmäfsigkeit seiner Krystalle, seine Einwirkung auf das polarisirte Licht, seine gröfse Analogie mit den eigentlichen Zuckerarten, von welchen es indefs sich dadurch unterscheidet, dafs es der geistigen Gährung nicht fähig ist. Betrachtet man seinen so deutlich und stark zucke-

rigen Geschmack, seine reducirende Einwirkung auf die Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Alkalien, seine Färbung in Gelb durch die löslichen Basen, so sieht man, welchen Irrthum man begehen könnte, wollte man sich ausschliefslich auf diese drei Merkmale verlassen, um auf die Gegenwart von Glucose in einer Flüssigkeit zu schliefsen. Man sieht auch hier, dafs das characteristischste und sicherste Kennzeichen einer wahren Zuckerart darin besteht, dafs dieselbe unter dem Einflufs von Ferment und namentlich von Bierhefe zu Weingeist und Kohlensäure wird. Eine andere Lehre geht noch aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Beobachtungen hervor; es zeigt sich, wie zweckmäfsig es ist, die Methoden zur Erkennung und Bestimmung einer Substanz abzuändern und zu vervielfachen. Man sieht in der That, dafs es nicht möglich wäre, den Gehalt an Glucose in einer Mischung, welche auch Sorbin enthält, zu bestimmen, wenn man zu diesem Ende das weinsaure Kupferoxyd in Kali gelöst anwenden wollte, welches doch, wie Barreswil gezeigt hat, so anwendbar ist, wenn nur Glucose und Rohrzucker zugegen sind.

Ich will meine Mittheilungen über das Sorbin auf das Vorstehende beschränken. Das hier Gesagte genügt um zu zeigen, dafs das Sorbin zu der grofsen Klasse neutraler organischer Substanzen zu rechnen ist, zu welcher die Zuckerarten, die Gummiarten, der Milchzucker, das Stärkmehl, die Cellulose, der Inosit gehören. Diese letztere Substanz, welche durch Scherer in dem Muskelfleisch gefunden wurde, schmeckt zuckerig wie das Sorbin, und krystallisirt, wie dieses, leicht; sie zeigt bei 100° getrocknet dieselbe Zusammensetzung $C_{12} H_{12} O_{12}$, aber bei gewöhnlicher Temperatur ist sie wasserhaltig und von der Zusammensetzung $C_{12} H_{18} O_{18}$. Durch concentrirte Kalilösung wird sie nicht gefärbt, und sie wirkt nicht auf Kupferoxyd reducirend ein.

Die Glucose bei 100°, der Milchzucker bei gewöhnlicher Temperatur haben auch dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Sorbin, aber beide sind durch zahlreiche Eigenthümlichkeiten davon verschieden, welche eine Verwechslung dieser Substanzen unter einander nicht zulassen.

Vorläufige Notiz über die Bestandtheile des Krautes von Galium verum und Galium aparine; von *Robert Schwarz* *).

In dem Folgenden erlaube ich mir noch einen Beitrag zu liefern zu der Untersuchung der Pflanzen aus der Familie der Rubiaceen.

Als weitere Repräsentanten der Unterabtheilung *Stellatae* wurden die obenbenannten zwei Pflanzen gewählt. — Ich habe in ihnen mehrere Stoffe aufgefunden, die auch schon die andern Pflanzen dieser Familie characterisiren, aufserdem noch eine eigenthümliche Säure, die sich ihrer Zusammensetzung nach ebenfalls der Reihe in dieser Familie aufgefundener Gerbsäuren anschliefst.

Der Gang der Untersuchung war der schon mehrmals beschriebene, den ich hier nur kurz wieder andeuten will.

Die Abkochungen des Krautes wurden zunächst mit Bleizuckerlösung ausgefällt, der so entstandene grüngelbe Niederschlag enthält viel Citronsäure, wenig Gerbsäure und die andern unorganischen Säuren an Bleioxyd gebunden. Der

*) Aus dem Januar-Hefte des Jahrganges 1852 der Sitzungsberichte der mathem.-naturwissenschaftlichen Classe der kais. Academie der Wissenschaften [VIII. Bd., S. 26] mitgetheilt.

nach diesem mit basisch-essigsaurem Bleioxyde entstehende Niederschlag zeigt schon durch seine lebhaft chromgelbe Farbe einen grofsen Gehalt an Gerbsäure. Fällt man, nachdem man ihn von der Flüssigkeit getrennt hat, diese noch mit Ammoniak, so entsteht ein weifslicher Niederschlag, der aufser einer grofsen Menge (6) basisch-essigsauren Bleioxydes noch jene schon früher unter dem Namen Rubichlorsäure von Rochleder und mir beschriebene Säure enthält. Es handelte sich nunmehr darum, die Gerbsäure als reine Bleiverbindung zu erhalten, denn es standen mir leider keine andern Behelfe zu Gebote, Stoffe von der eigenthümlichen Natur der Gerbsäuren in andere constante unveränderliche Verbindungen überzuführen, aus denen sich ihre Zusammensetzung ermitteln liefse. Dazu kommt die Unfähigkeit der reinen Säuren zu krystallisiren, die Schwierigkeit sie von Wasser zu befreien und ihre leichte Oxydirbarkeit, so dafs diese Bleiverbindungen zusammengehalten mit den Analysen der Hydrate allein brauchbar sind, ihre Zusammensetzung in Formeln auszudrücken.

Ihre Zusammensetzung scheint mir, wie schon erwähnt, $C_{14}\ H_8\ O_{10} + HO$ zu seyn, und zwar habe ich diese aus den Analysen der beschriebenen Bleiverbindungen abgeleitet, wobei ich nur noch hervorheben will, dafs diese Verbindungen aus zu verschiedenen Zeiten gesammeltem Galium gleich hervorgegangen sind.

Um in der eingeführten Nomenclatur fortzufahren, will ich sie als Galitannsäure bezeichnen.

Galitannsäure.

Zersetzt man den in dem Decoct des Krautes (nach Entfernung des mit Bleizucker entstehenden Niederschlages) mit basisch-essigsaurem Bleioxyde erzeugten chromgelben, wohlausgewaschenen, lufttrockenen Niederschlag unter starkem Weingeist mit Schwefelwasserstoff, entfernt aus der Flüssig-

heit den Ueberschufs des Schwefelwasserstoffes sowohl als auch den noch etwaigen Gehalt an Citronsäure durch völliges Ausfällen mit Bleizucker, und bindet endlich die Gerbsäure durch Zusatz von Bleiessig an Bleioxyd, so erhält man einen Niederschlag von schöngelber Farbe.

Durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff erhält man die reine Säure, deren wässerige Lösung von bitterlich-adstringirendem Geschmacke, durch Eisenchlorid dunkelgrün, durch Alkalien und Ammoniak braun gefärbt wird, in Folge einer sehr raschen Oxydation.

Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt sie in ganz geringer Menge, basisches vollständig mit der erwähnten gelben Farbe.

Essigsaures Kupferoxyd erzeugt einen schmutzigbraunen Niederschlag, der aber keine für die Analyse brauchbare Verbindung ist.

Gegen die andern Metallsalze verhält sie sich wie die früher beschriebenen Gerbsäuren, mit welchen sie überhaupt fast alle Eigenschaften theilt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich leicht, verbrennt mit einem brenzlichen, etwas zuckerartigen Geruche. Ihre Zusammensetzung ist, wie schon erwähnt, $C_{14} H_8 O_{10} + HO$, und zwar habe ich diese aus den Analysen der beschriebenen Bleiverbindungen abgeleitet, wobei ich nur noch bemerke, dafs diese Verbindungen aus mehreren gleichen Bereitungen, die zu verschiedener Zeit angestellt wurden, gleich hervorgegangen sind. — Es müssen aber diese Bleiverbindungen im luftleeren Raume getrocknet werden, weil schon bei 100° sich dieselben grün färben und eine Zusammensetzung mit höherem Sauerstoffgehalte erweisen.

Die hier folgenden Zahlen gehören der Bleiverbindung von der erst erwähnten Bereitungsweise an.

0,620 Substanz gaben 0,4040 Kohlensäure u. 0,110 Wasser,
0,444 „ „ 0,274 Bleioxyd,
0,4035 „ „ 0,249 Bleioxyd,

0,986 Substanz gaben 0,634 Kohlensäure u. 0,183 Wasser,
0,533 „ „ 0,331 Bleioxyd.

In 100 Theilen :

				berechnet	gefunden I.	gefunden II.
70	Aeq.	C	420	17,84	17,77	17,53
45	„	H	45	1,91	1,97	2,06
55	„	O	440	18,69	18,53	18,31
13	„	PbO	1450,28	61,56	61,73	62,10
			2355,28	100,00	100,00	100,00.

Hieraus ergiebt sich die Formel :

$3\,(C_{14}\,H_9\,O_{11},\,3\,PbO) + 2\,(C_{14}\,H_9\,O_{11},\,2\,PbO)$.

Nach Abzug des Bleioxydes verbleibt für die reine Säure

in 100 Theilen :

			berechnet	gefunden
14	Aeq.	C	46,40	46,40
9	„	H	4,91	5,14
11	„	O	48,69	48,46
			100,00	100,00.

Die Bleiverbindung nach einer zweiten, von der angeführten abweichenden Bereitungsart hatte folgende Zusammensetzung :

0,6750 Substanz gaben 0,2990 Kohlensäure u. 0,093 Wasser,
0,455 „ „ 0,3270 Bleioxyd.

In 100 Theilen :

				berechnet	gefunden
28	Aeq.	C	168	12,06	12,08
21	„	H	21	1,43	1,53
25	„	O	200	14,45	14,53
9	„	PbO	1003,94	72,07	71,86
			1392,94	100,00	100,00

$= 2\,(C_{14}\,H_9\,O_{10},\,2\,PbO) + 5\,(PbO,\,HO)$.

Nach Abzug des Bleioxydes berechnet sich die Zusammensetzung der bleioxydfreien Substanz wie folgt :

in 100 Theilen :

		berechnet	gefunden
28 Aeq.	C	43,18	42,92
21 „	H	5,39	5,43
25 „	O	51,43	51,65
		100,00	100,00

$= 2\ (C_{14}\ H_8\ O_{10}) + 5\ HO.$

Zum Beweise, wie leicht sich die Säure in den Bleisalzen oxydirt, mag die Analyse des Salzes dienen, welches ganz mit denselben Vorsichtsmafsregeln bereitet, jedoch bei 100° getrocknet war; dabei war seine Farbe etwas grünlich geworden.

Es gaben 0,631 Substanz 0,5630 Kohlensäure und 0,1620 Wasser,

es gaben 0,386 Substanz 0,1750 Bleioxyd.

Zieht man hiervon das Bleioxyd ab, so erhält man für die Säure die Formel $C_{14}\ H_8\ O_{12}$.

In 100 Theilen :

		berechnet	gefunden
14 Aeq.	C	44,44	44,48
9 „	H	4,76	5,17
12 „	O	50,80	50,35
		100,00	100,00.

Ich verhehle mir nicht, dafs die blofse Zusammensetzung der Bleisalze nur ein schwacher Beweis für die wirkliche Formel der reinen Gerbsäure sey; es bedarf, um diese über allen Zweifel zu erheben, noch der Ermittelung der Zusammensetzung der reinen, isolirten Säure und wo möglich müfsten ihre Zersetzungsproducte genau untersucht werden können.

Jedoch diese Vollständigkeit zu erreichen, gebrach es mir an Material. Ich werde aber keinesfalls unterlassen, diesen unerläfslichen Nachtrag zu liefern, sobald mich der

nächste Sommer wieder in Besitz von verschiedenem *Galium* gesetzt haben wird.

Citronsäure.

Bei Gelegenheit der Darstellung der gerbsauren Verbindungen hatten mehrere Reactionen die Gegenwart der Citronsäure wahrscheinlich gemacht. Der Weg, der eingeschlagen wurde, um sie mit Sicherheit nachzuweisen und gröfsere Mengen zu ihrer Erkennung zu erhalten, war in Kurzem folgender: Ein concentrirtes Decoct des Krautes wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde ganz ausgefällt; nachdem dieses unreine Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt war, wurde die gewonnene Flüssigkeit mit einer dünnen Kalkmilch versetzt, die Gerbsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w. werden dadurch in unlösliche Verbindungen übergeführt und die etwas gefärbte Lösung des citronsauren Kalkes kann durch sehr verdünnte Schwefelsäure zersetzt werden. Nach dem Abfiltriren des Gypses wird die überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd und Spuren von Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt; so hinterbleibt zuletzt eine saure Flüssigkeit, die, im Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft, nach mehrtägigem Stehen kleine, harte, körnige Krystalle erzeugt, deren Gestalt man unter dem Mikroscope als völlig denen der Citronsäure gleich erkennen kann. Es war leicht, sich mit der Lösung dieser Krystalle alle Reactionen der Citronsäure zu verschaffen. — Schliefslich benützte man dieselben, um eine Bleiverbindung zu erzeugen, durch deren Analyse ein Beweis mehr für die Identität dieser Krystalle mit Citronsäure gewonnen wurde.

Es ist nur zu berücksichtigen, dafs in diesem Falle immer Doppelverbindungen von Essigsäure und Citronsäure mit Bleioxyd erhalten werden, wie Rochleder und Willigk durch directe Versuche nachgewiesen haben.

Das zur Untersuchung angewandte Bleisalz war ein schneeweifses Pulver, gab, wohl ausgewaschen und bei 100° getrocknet, folgende Zahlen:

0,4150 Substanz gaben 0,2620 Kohlensäure und 0,0705 Wasser,

0,3690 Substanz gaben 0,2290 Bleioxyd,

0,2785 „ „ 0,1670 „

Dies giebt auf Procente erhoben C 17,79, H 1,95, PbO 60,16 und 59,96. Zieht man hiervon das Bleioxyd ab, so verbleibt für die hiermit verbundene Säure

in 100 Theilen:

			berechnet	gefunden
48 Aeq.	C	288	44,65	44,40
29 „	H	29	4,49	4,89
41 „	O	328	50,86	50,71
		645	100,00	100,00

$= 2\,(\underbrace{C_{12}\,H_5\,O_{11}}_{\text{Citronsäure.}}) + 6\,(\underbrace{C_4\,H_3\,O_3}_{\text{Essigsäure.}}) + HO.$

Rubichlorsäure.

Hat man die Abkochung des Krautes von *Galium* mit basisch-essigsaurem Bleioxyde ganz ausgefällt, und setzt zu der vom Niederschlage ablaufenden Flüssigkeit etwas Ammoniak hinzu, sammelt den dadurch entstandenen weifslichen, schleimigen Niederschlag auf einem Filter, zersetzt ihn, wie die vorigen, durch Schwefelwasserstoff und erwärmt die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes mit etwas verdünnter Säure, Salzsäure oder Schwefelsäure, so entsteht alsbald in der Flüssigkeit ein grüner Niederschlag, der sehr fein vertheilt ist und sich schwierig genug absetzt. Es ist leicht, ihn als jenes eigenthümliche Zersetzungsproduct jener Säure zu erkennen, die Rochleder und nach ihm Willigk in der *Rubia* (Kraut und Wurzel)

nachgewiesen haben und auch von mir in dem Kraute der *Asperula odorata* aufgefunden wurde.

Sie wurde von Ersteren Rubichlorsäure und der grüne Körper selbst Chlorrubin benannt.

Die Menge dieser Säure ist nach der Menge sich ausscheidenden Chlorrubins C_{14} H_6 O_9 keinesweges gering. Ich hielt es jedoch für überflüssig, sie, nachdem dieselbe ihren qualitativen Eigenschaften nach vollkommen erkannt war, noch zum Behufe der Analyse zu isoliren oder das sich abscheidende Chlorrubin nochmals auf seinen Procentgehalt zu untersuchen.

Die bisher erörterten Körper bilden, mit Inbegriff von Chlorophyll, Stärke, und den allen Pflanzen überhaupt gemeinsamen Stoffen, die Hauptbestandtheile der zwei untersuchten Galiumarten. Das Mengenverhältnifs derselben fand sich jedoch nicht in beiden Arten gleich grofs, und so war es namentlich *Galium verum*, welches eine bedeutend gröfsere Menge Gerbsäure enthielt als *Galium aparine*, während umgekehrt die Citronsäure einen viel gröfseren Bestandtheil des *Galium aparine* ausmachte, bei der die Menge von Gerbsäure höchst gering war. — Die Menge der Rubichlorsäure mag nach ungefährer Schätzung in beiden gleich grofs sein.

Ueber die natürliche Familie der Rubiaceae; von Prof. *Fr. Rochleder* *).

Als ich vor neun Jahren bei einer Untersuchung mehrerer Flechtenarten die Bemerkung machte, dafs die darin enthaltenen

*) Aus dem Januar-Hefte des Jahrganges 1852 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kais. Academie der Wissenschaften [Bd. VIII, S. 3] vom Verf. mitgetheilt.

Säuren etwas Gemeinschaftliches in ihrer Zusammensetzung besitzen, beschlofs ich, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, und eine gröfsere Anzahl von Pflanzen ein und derselben natürlichen Familie zu untersuchen.

Ich begann im November 1843 mit der Untersuchung der Kaffeebohnen und bin, mit kürzeren Unterbrechungen, bis zu diesem Augenblicke in der angedeuteten Richtung thätig gewesen.

In den Annalen der Chemie von F. Wöhler und J. Liebig, Bd. LXVI, S. 28, habe ich im Jahre 1848 eine Notiz veröffentlicht, welche den Plan und Umfang dieser Arbeit ersichtlich machen und den Stand unserer Kenntnisse, wie er vor Beginn derselben war, darlegen sollte.

Ich verweise hier nur defshalb auf diese Notiz, weil sie am besten geeignet sein dürfte, zu zeigen, wie wenig Thatsachen damals bekannt und sichergestellt waren, die eine Beantwortung der Frage erlaubten:

„In welchem Zusammenhange stehen die Pflanzen, welche »einer natürlichen Familie angehören, unter einander in Hin»sicht ihrer Zusammensetzung?“ oder was dasselbe ist:

»Hängt die Aehnlichkeit der Pflanzen einer natürlichen „Familie in Rücksicht ihrer Form von einer Aehnlichkeit in »der Zusammensetzung ab?«

Vermuthungen über diesen Gegenstand sind zu wiederholten Malen geäufsert worden. Ich führe als Beleg dafür hier nur die Worte von Berzelius *) an: »Wahrscheinlich sind „in den Pflanzen der gleichen natürlichen Pflanzengruppen ge»meinschaftliche Bestandtheile enthalten, und in den Unterab»theilungen dieser wieder andere, für jede Unterabtheilung »gemeinschaftliche, und es ist wahrscheinlich, dafs diese Stoffe

*) Lehrbuch der Chemie von J. Berzelius, aus dem Schwedischen übersetzt von Wöhler. III. Bd., 2. Abth., S. 747. Dresden 1828.

„in dem Ganzen in einem bestimmten Verhältnisse zu dem „natürlichen Pflanzensysteme stehen, welches demnach die »sicherste, wissenschaftliche Grundwahl für die Aufstellung der »specielleren, chemischen Producte des Pflanzenreiches ab- „geben würde. Aber die Wissenschaft ist noch nicht zu dem »Grade von Entwickelung gekommen, dafs sich auf das natür- „liche System Etwas bauen liefse, denn die Anzahl von unter- »suchten Pflanzen und entdeckten Stoffen ist so gering, dafs »der wissenschaftliche Zusammenhang zwischen den zerstreuten »Theilen noch gänzlich fehlt.«

Auch Liebig hat diese Ansicht getheilt; in Geiger's Handbuch sind die organischen Basen nach den natürlichen Familien, in denen sie vorkommen, eingetheilt, und gelegentlich erwähnt Liebig, dafs die Pflanzensäuren, von denen man bereits eine grofse Anzahl kennt, wohl die charakteristischen Bestandtheile der verschiedenen Pflanzenfamilien sein mögen.

Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der Meconsäure und Chelidonsäure, das Vorkommen der Valeriansäure in *Sambucus nigra* und *Viburnum opulus*, und andere derlei vereinzelte Thatsachen konnten als ein Beweis für die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansichten gelten, es blieben aber immer des Beweises bedürftige Ansichten, wenn sie auch geistreich, wie Alles, was von jenen Männern ausging, genannt werden mufsten.

Ich glaube, mir ein kleines Verdienst dadurch erworben zu haben, dafs ich durch die vorliegende Arbeit die Richtigkeit dieser Ansichten bewiesen und einen Stein zu jenem Gebäude getragen habe, dessen ganze Gröfse bereits von jenen Männern geahnt wurde.

Ich weifs sehr wohl, dafs diese Arbeit nicht frei von Mängeln ist, die zu vermeiden leider nicht in meiner Macht gelegen war.

Es wäre wünschenswerth gewesen, von den untersuchten Pflanzen dieselben Theile zur Untersuchung zu verwenden, wo möglich alle Theile dieser Pflanzen. Es war aber unmöglich, das Material hierzu beizuschaffen. So wurden von *Cephaëlis Ipecacuanha* und *Chiococca racemosa* die Wurzel, von *Coffea arabica* die Samen, von andern Pflanzen die Rinde, von wieder andern das Kraut untersucht. Ich konnte mir trotz aller Bemühungen keine Blätter von Cinchona oder *Coffea* oder *Cephaëlis* verschaffen, u. s. w. Ich mufs es also der Zukunft überlassen, diese Lücken auszufüllen, die mich vielleicht in Besitz dieser Materialien setzen wird.

In allen diesen Pflanzen kommen Gerbsäuren vor, Körper, die weder bei bestimmten Temperaturen unzersetzt flüchtig sind, noch krystallisirbar, die, mit Basen in Berührung, diese entweder reduciren oder sich auf Kosten des Sauerstoffes der Luft mit aufserordentlicher Schnelligkeit oxydiren. Es war nicht möglich, Silbersalze oder Barytsalze dieser Säuren darzustellen, Salze, aus denen sich die Zusammensetzung mit Leichtigkeit und Sicherheit ermitteln läfst. Es finden sich daher blofs Analysen von freien Säuren oder Bleisalze derselben. Diesem Mangel abzuhelfen stand nicht in meiner Macht. Wenn man sich nicht hätte mit den möglichen Verbindungen begnügen wollen, hätte man diese Stoffe überhaupt ununtersucht lassen müssen. Die Zersetzungsproducte der aufgefundenen Substanzen wurden überall untersucht, wo es möglich war, sich die dazu nöthige Menge reiner Substanz zu verschaffen.

Als ein ferneres Mittel zur Vermeidung von Irrthümern wurde das öftere Vorkommen derselben Substanz in mehreren Pflanzen oder verschiedenen Theilen derselben Pflanze benützt. Wenn eine Substanz aus verschiedenen Pflanzen oder Pflanzentheilen, oder aus derselben Pflanze, die in verschiedenen Jahren an verschiedenen Standorten gesammelt war, bei wechselnder Methode der Darstellung dieselben Resultate bei der Analyse

gab, glaubte ich berechtigt zu sein, diese Uebereinstimmung nicht dem Zufall zuzuschreiben.

Bevor ich eine kurze Uebersicht der Resultate dieser Arbeit gebe, deren Details der kais. Academie in einzelnen Abhandlungen von Zeit zu Zeit vorzulegen ich die Ehre hatte, mufs ich meinen verbindlichsten Dank für die namhaften Summen sagen, womit diese Arbeiten unterstützt wurden, ohne denen eine Vollendung dieser Arbeit unmöglich gewesen wäre.

Auch kann ich nicht umhin zu erwähnen, dafs nur durch den Fleifs und die Ausdauer der Herren Dr. Hlasiwetz und R. Schwarz, so wie des Dr. E. Willigk, verbunden mit seltener Geschicklichkeit und Gewissenhaftigkeit, die Vollendung dieser Arbeit innerhalb der Zeit, in welcher sie ausgeführt wurde, möglich war.

Bei dem Bewufstsein, dafs nichts verabsäumt wurde, was dazu dienen konnte, der Wahrheit so nahe zu kommen als möglich, glaube ich, dafs die gewonnenen Resultate einiges Vertrauen verdienen. Was die gemachten Folgerungen und Schlüsse anbelangt, so dürfte sie, als die Ergebnisse einer neunjährigen Thätigkeit, als das Resultat von mehr als tausend Elementar-Analysen, wohl nicht mit Recht der Vorwurf treffen, sie seyen am Schreibtisch entstandene Ausgeburten einer müssigen Phantasie.

1. In den Samen von *Coffea arabica* sind aufser etwas Zucker, Fett und Legumin, Kaffeegerbsäure, Viridinsäure, Citronsäure und Caffeïn enthalten.

2. In der Wurzel der *Cephaëlis Ipecacuanha* findet sich Ipecacuanhasäure, Pectinsäure, Gummi, Stärke, etwas Fett und Emetin.

3. In der Wurzel der *Chiococca racemosa* ist Kaffeegerbsäure, Caïncasäure und Emetin (?) nachgewiesen.

4. In der Rinde von *Portlandia grandiflora* *) *(China nova Xauxa)* ist Chinovagerbsäure, Chinovaroth, Gummi, Chinasäure und Chinovasäure enthalten, nebst Gummi.

5. Die Rinde von *Cinchona scrobiculata* enthält Chinagerbsäure, Chinaroth, Chinasäure, Chinovasäure, Cinchonin, Cinchotin und Chinin.

6. In dem Kraute von *Asperula odorata* ist Aspertannsäure, Rubichlorsäure, Citronsäure, Coumarin und Catechin (?) enthalten.

7. In dem Kraute der *Rubia tinctorum* ist Rubitannsäure, Citronsäure und Rubichlorsäure enthalten.

8. In der Wurzel der *Rubia tinctorum* findet sich Rubichlorsäure, Citronsäure, Ruberythrinsäure, Pectinsäure, Alizarin, Pupurin und Zucker.

9. In dem Kraute von *Galium verum* findet man Galitannsäure, Rubichlorsäure und Citronsäure. Die beiden letzteren Substanzen sind nebst kleinen Mengen Gerbsäure auch in *Galium aparine* nachgewiesen.

Die Pectinsäure ist nur in zwei Pflanzen, der *Cephaëlis Ipecacuanha* (Wurzel) und *Rubia tinctorum* (Wurzel) aufgefunden worden; sie kann daher nicht als charakteristischer Bestandtheil der Pflanzen aus der Familie der *Rubiaceae* betrachtet werden. Dasselbe gilt von dem Coumarin, welches nur in der *Asperula odorata* (Kraut) nachgewiesen werden konnte.

Von den organischen Basen mufs dasselbe gesagt werden; in vier Pflanzen sind Basen enthalten, in *Cephaëlis Ipecacuanha* (Wurzel), *Chiococca racemosa* (Wurzel), *Coffea arabica* (Sa-

---

*) Herr Prof. Dr. Martius in Erlangen hatte die Güte mir zur Bestimmung der Rinde, welche zu der Untersuchung des Herrn Dr. Hlasiwetz gedient hatte, Muster zuzusenden. Es ergab sich, dafs es die *China nova Xauxa* war, die von *Portlandia grandiflora* abstammt.

men) und *Cinchona scrobiculata* (Rinde); in den übrigen konnten keine organischen Basen entdeckt werden. Alle untersuchten Pflanzen der Familie der *Rubiaceae* enthalten eine Säure, welche in wässeriger Lösung

a) durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt wird;

b) durch Kali an der Luft unter Sauerstoffaufnahme braun wird;

c) vierzehn Aequivalente Kohlenstoff und acht Aequivalente Wasserstoff enthält, und wechselnde Mengen von Sauerstoff, dessen Gehalt von 6 Aequivalenten bis 10 steigt;

d) alle diese Säuren, so weit sie in dieser Beziehung untersucht sind, werden durch Einwirkung von Säuren, Alkalien und Sauerstoff oder Wärme zersetzt, liefern unter Verlust von zwei Aequivalenten Kohlenstoff und eben so viel Aequivalenten Wasserstoff ein Zersetzungsproduct, das auf zwölf Aequivalente Kohlenstoff sechs Aequivalente Wasserstoff enthält. Der Sauerstoff beträgt fünf oder sechs Aequivalente in diesen Producten.

Diese Säuren bilden eine fortlaufende Reihe; ich setze sie, ihrem Sauerstoffgehalte nach, von der sauerstoffärmsten bis zur sauerstoffreichsten unter einander. Einige davon besitzen bei verschiedenen Eigenschaften dieselbe Zusammensetzung.

Ipecacuanhasäure . C_{14} H_8 O_6 in der Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha.*

Kaffeegerbsäure . . C_{14} H_8 O_7 in den Samen von *Coffea arabica* und der Wurzel von *Chiococca racemosa.*

Chinovagerbsäure . C_{14} H_8 O_7 in der Rinde von *Portlandia grandiflora.*

Aspertannsäure . . C_{14} H_8 O_8 in dem Kraute der *Asperula odorata.*

Rubitannsäure . . . C_{14} H_8 O_9 in dem Kraute der *Rubia tinctorum.*

Chinagerbsäure . . C_{14} H_8 O_9 in der Rinde von *Cinchona scrobiculata.*

Gelbtannsäure . . . C_{14} H_8 O_{10} (?) in dem Kraute des *Galium verum.*

Die Kaffeegerbsäure zerfällt durch höhere Temperatur in Brenzcatechin, C_{12} H_6 O_4, Kohle und Wasser. Durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Kali entsteht C_{12} H_6 O_8.

Die Chinovagerbsäure zerfällt durch Einwirkung von Säuren in Zucker und Chinovaroth C_{12} H_8 O_5.

Die Aspertannsäure liefert durch Behandlung mit Säuren einen Körper von der Zusammensetzung C_{12} H_6 O_5.

Die Chinagerbsäure liefert durch Zersetzung an der Luft Chinaroth, C_{12} H_7 O_7 = C_{12} H_6 O_6 + HO.

Die Gerbsäuren des *Galium verum* und *aparine*, und der Blätter der *Rubia tinctorum* sind in so kleiner Menge in diesen Pflanzentheilen enthalten, dafs es selbst bei Bearbeitung von grofsen Mengen unmöglich war, sich hinreichendes Material zur Untersuchung von Zersetzungsproducten zu verschaffen. Die Ipecacuanhasäure ist ebenfalls bis jetzt nicht in dieser Richtung untersucht.

Aus dem hier Angeführten stellt sich heraus, dafs alle untersuchten Pflanzen aus der Familie der *Rubiaceae* eine Gerbsäure von der allgemeinen Formel C_{14} H_6 O_n enthalten. Diese Formel läfst sich mit Rücksicht auf die Zersetzungsweise dieser Körper schreiben $\left.\begin{matrix} C_{12} & H_6 \\ C_2 & H_2 \end{matrix}\right\} O_n$.

Alle untersuchten Rubiaceen, welche in die Abtheilung der *Stellatae* gehören, enthalten neben der charakteristischen Gerbsäure in allen ihren untersuchten Theilen Rubichlorsäure und Citronsäure. Die Rubichlorsäure schliefst sich, ihrer Zusammensetzung nach, an jene Gerbsäuren unmittelbar an; sie enthält Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse. Ihre Formel ist C_{14} H_8 O_9, sie zerfällt durch die Einwirkung

von Säuren bei erhöhter Temperatur in Ameisensäure und Chlorrubin, so dafs ihre Formel demgemäfs $\left.\begin{matrix} C_{12} & H_6 \\ C_2 & H_2 \end{matrix}\right\} O_6$ geschrieben werden kann. In ihren Eigenschaften aber weicht sie von jenen Gerbsäuren gänzlich ab, sie wird durch Eisenchlorid nicht grün gefärbt, u. s. w.

Die Citronsäure mufs für einen charakteristischen Bestandtheil der *Stellatae* gehalten werden, aus demselben Grunde, der die Rubichlorsäure zu einem charakteristischen Bestandtheil dieser Gruppe macht. Schreibt man das Hydrat der Citronsäure $= C_{12} H_6 + O_{12}$, so repräsentirt sie ein Glied der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12} & H_6 \\ C_2 & H_2 \end{matrix}\right\} O_n$.

Sowie die *Stellatae* neben der charakteristischen Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12} & H_6 \\ C_2 & H_2 \end{matrix}\right\} O_n$ die analog zusammengesetzte, in ihren Reactionen abweichende Rubichlorsäure und Citronsäure enthalten, so ist in den untersuchten Cinchonaceen die Gerbsäure begleitet von Chinasäure und Chinovasäure. Die Chinasäure $C_{14} H_8 O_8$ schliefst sich wie die Rubichlorsäure in Hinsicht ihrer Zusammensetzung an die Gerbsäuren aller Rubiaceen von der Formel $C_{14} H_6 O_n$ an, weicht aber ebenfalls in allen Reactionen von ihnen ab. Die Stelle der Citronsäure der Stellaten ist in dieser Gruppe durch eine Säure ausgefüllt, die wie die Citronsäure zwölf Atome Kohlenstoff enthält, ihre Formel ist $C_{12} H_8 O_8$.

In den ächten Kaffeegewächsen, *Cephaëlis Ipecacuanha*, *Coffea arabica* und *Chiococca racemosa* ist neben der Gerbsäure $C_{14} H_6 O_n$ kein gemeinschaftlicher charakteristischer Stoff enthalten. In den Samen von *Coffea arabica* ist die Citronsäure der Stellaten, obwohl in unbedeutender Menge, in der *Chiococca racemosa* (Wurzel) ist die Chinovasäure der *Cinchonaceen*, mit Kohlehydrat gepaart, als Caïncasäure enthalten,

in der Wurzel der *Cephaëlis Ipecacuanha* fehlen beide Säuren. Der grofse Gehalt an Stärke und Gummi, welche die Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ theilen, ist hier vielleicht als Vertreter der Citronsäure zu betrachten. Citronsäure (wasserfrei) mehr zwei Aequivalenten Wasser = $C_{12}\ H_8\ O_{11}$ ist Stärke oder Gummi, in dem 3 Aequivalente Wasserstoff durch 3 Aequivalente Sauerstoff ersetzt sind.

Stellen wir die Pflanzen dieser drei Gruppen mit ihren charakteristischen Bestandtheilen neben einander, so erhalten wir folgende tabellarische Uebersicht:

Rubiaceae.

I. Stellatae.

I. Charakteristischer Bestandtheil.	II. Charakteristischer Bestandtheil.	III. Charakteristischer Bestandtheil.
Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}\ H_6\\ C_2\ H_2\end{matrix}\right\} O_n$. n = 8 oder 9 oder 10.	Rubichlorsäure $\left.\begin{matrix}C_{12}\ H_6\\ C_2\ H_2\end{matrix}\right\} O_6$.	Citronsäure $C_{12}\ H_8\ O_{12}$.

II. Cinchonaceae.

I. Charakteristischer Bestandtheil.	II. Charakteristischer Bestandtheil.	III. Charakteristischer Bestandtheil.
Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}\ H_6\\ C_2\ H_2\end{matrix}\right\} O_n$. n = 7 oder 9.	Chinasäure $\left.\begin{matrix}C_{12}\ H_6\\ C_2\ H_2\end{matrix}\right\} O_5$.	Chinovasäure $C_{12}\ H_8\ O_5$.

III. Coffeaceae.

I. Charakteristischer Bestandtheil.	II. Charakteristischer Bestandtheil	III. Charakteristischer Bestandtheil.
Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}\ H_6\\ C_2\ H_2\end{matrix}\right\} O_n$. n = 6 oder 7.	fehlt.	Citronensäure = $C_{12}\ H_8\ O_{12}$ oder Chinovasäure = $C_{12}\ H_8\ O_5$ oder Gummi und Stärke = $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.

Was die Menge der charakteristischen Gerbsäuren in den verschiedenen Gruppen anbelangt, so findet sich die gröfste Menge derselben in den Coffeaceen und Cinchonaceen, obwohl zum gröfsten Theile schon verändert durch die Einflüsse, denen die Pflanzentheile ausgesetzt wurden, ehe sie zu uns gelangen. In den Stellaten ist die Menge derselben sehr gering, namentlich in *Galium aparine* und den Blättern der *Rubia tinctorum*.

Wenn wir diese Gerbsäuren in Betreff ihrer Sauerstoffgehaltes betrachten, so zeigt sich, dafs dieser am gröfsten ist in den Pflanzen, welche den kälteren Himmelsstrichen angehören, wie Stellaten, oder auf bedeutenden Höhen wachsen, wie die Cinchonen, die 4000 bis 8000 Fufs über der Meeresfläche auf den Anden wachsen, während der Sauerstoffgehalt gering ist in den Gerbsäuren der Pflanzen, die den heifsen Klimaten angehören, wie *Cephaëlis Ipecacuanha*, *Coffea arabica* und *Chiococca racemosa*. Während in den Stellaten die Gerbsäuren 8 bis 10 Aequivalente Sauerstoff enthalten, haben die ächten Kaffeegewächse in ihren Gerbsäuren nur 6 bis 7 Aequivalente. Es geht also bei höherer Temperatur die Desoxydation weiter als in kälteren Klimaten.

Wenn wir diejenigen Pflanzen betrachten, die neben einer Gerbsäure noch eine Säure von der Formel C_{14} H_8 O_n enthalten, so zeigt sich, dafs diese Säuren nur um ein Aequivalent Sauerstoff in ihrer Zusammensetzung verschieden sind, so dafs durch Ausscheidung von einem Aequivalente Sauerstoff die eine Säure in die andere übergehen könnte. Ihre verschiedenen Eigenschaften und ihre verschiedenen Zersetzungsweisen zeigen hinreichend, dafs hier nicht von verschiedenen Oxydationsstufen eines Radicals die Rede seyn kann. Ich setze hier die Säuren, die in einer und derselben Pflanze enthalten sind, neben einander.

Die Gerbsäure in *Portlandia grandiflora* C_{44} H_8 O_7 kann aus der Chinasäure C_{14} H_8 O_8, die Chinasäure C_{14} H_8 O_8 der

Cinchona scrobiculata kann aus der Chinagerbsäure $C_{14} H_8 O_9$, die Aspertannsäure $C_{14} H_8 O_8$ der *Asperula odorata* kann aus der Rubichlorsäure $C_{14} H_8 O_9$, die Rubichlorsäure in *Galium verum* $C_{14} H_8 O_9$ kann aus der Galitannsäure $C_{14} H_8 O_{10}$ durch Austreten von einem Aequivalente Sauerstoff gebildet werden.

Die Rubitannsäure der *Rubia tinctorum* kann geradezu in die isomere Rubichlorsäure übergehen.

Das Vorkommen von Säuren mit 12 Aequivalenten Kohlenstoff, wie Citronsäure und Chinovasäure neben den Säuren der Formel $C_{14} H_8 O_n$, so wie andererseits die Leichtigkeit, womit die Säuren, die 14 Aequivalente Kohle enthalten, in Körper mit 12 Aequivalenten Kohlenstoff übergehen, scheint mir es wahrscheinlich zu machen, dafs diese Säuren mit 12 Aequivalenten Kohlenstoff das Material sind, aus dem die Säuren mit 14 Aequivalenten Kohlenstoff gebildet werden, obgleich es bis jetzt nicht gelungen ist, eine Gerbsäure aus Citronen- oder Chinovasäure darzustellen.

Wenn das Hydrat der Citronensäure $C_{12} H_8 O_{12}$ ein Aequivalent Ameisensäure aufnehmen und Sauerstoff abgeben würde, wäre die Bildung der Gerbsäuren der Rubiaceen damit gegeben.

Citronsäure $= C_{12} H_8 O_{12} + \underbrace{C_2 H_2 O_4}_{\text{Ameisensäure}} = C_{12} H_8 O_{16}$.

$C_{14} H_8 O_{16} - O_8 = C_{14} H_8 O_{10}$ (?) der Gerbsäure von *Galium verum*.

$C_{14} H_8 O_{16} - O_7 = C_{14} H_8 O_9$ der Rubichlorsäure der *Stellatae* oder Gerbsäure der Chinarinde und der *Rubia tinctorum*.

$C_{14} H_8 O_{16} - O_8 = C_{14} H_8 O_8$ der Chinasäure der Cinchonaceen oder der Gerbsäure von *Asperula*.

$C_{14} H_8 O_{16} - O_9 = C_{14} H_8 O_7$ der Kaffeegerbsäure oder der Gerbsäure der Chinanova-Rinde.

$C_{14} H_8 O_{18} - O_{10} = C_{14} H_8 O_8$ der Gerbsäure der Ipecacuanhawurzel.

In eben dieser Weise könnte die Chinovasäure $C_{12}\ H_8\ O_8$ durch Aufnahme von Oxalsäure und Sauerstoff in diese Säuren übergehen. $C_{12}\ H_8\ O_8 + C_2\ O_3 = C_{14}\ H_8\ O_9$. Wenn ein Aequivalent Wasser ausgeschieden wird, entsteht $C_{14}\ H_6\ O_8$, welche Gruppe mit einem Aequivalente Sauerstoff verbunden die Ipecacuanhasäure, mit zwei Aequivalenten Sauerstoff die Kaffeegerbsäure u. s. w. bilden könnte.

Dafs die Chinovasäure fähig ist, andere Verbindungen in sich aufzunehmen, zeigt die Untersuchung der Caïncasäure, die Chinovasäure ist, gepaart mit einem Kohlehydrate, welches die Zusammensetzung der Essigsäure hat.

$$\underbrace{C_{16}\ H_{12}\ O_7}_{\text{Caïncasäure}} = \underbrace{C_{12}\ H_8\ O_8}_{\text{Chinovasäure}} + C_4\ H_4\ O_4.$$

Die Rubichlorsäure und ihr Zerfallen in Chlorrubin und Ameisensäure ist ein Beleg dafür, dafs ein Procefs, wie der oben angedeutete, in den Pflanzen wirklich vor sich geht. Die Citronsäure $= C_{12}\ H_8\ O_{12}$ verliert 7 Aequivalente Sauerstoff und geht in $C_{12}\ H_6\ O_5$ über, welches, mit den Elementen der Ameisensäure verbunden, die Rubichlorsäure darstellt.

$$\underbrace{C_{14}\ H_8\ O_9}_{\text{Rubichlorsäure}} = \underbrace{C_{12}\ H_6\ O_5}_{\substack{\text{Citrons. weniger}\\ \text{7 Aeq. Sauerstoff}}} + \underbrace{C_2\ H_2\ O_4}_{\text{Ameisensäure.}}.$$

Bei niederer Temperatur scheint die Desoxydation der Citronsäure sehr unvollkommen vor sich zu gehen. Das Kraut von *Richardsonia scabra*, welche Herr Prof. Kosteletzky im botanischen Garten in den letzten Sommern cultivirte, enthielt unbedeutende Mengen von Gerbsäuren, die Wurzel keine Spur davon, dagegen waren Kraut und Wurzel überaus reich an citronensauren Salzen. In ihrem Vaterlande enthält die Wurzel der *Richardsonia scabra* Gerbsäure, wie die *Ipecacuanha amylacea* zeigt, die von dieser Pflanze abstammt.

Vor Beginn dieser Arbeit waren Salicin und Phlorrhizin die einzigen in der Natur vorkommenden bekannten Bestand-

theile von Pflanzen, die in Berührung mit Fermenten oder durch Einwirkung von Säuren bei höherer Temperatur in Zucker und einen zweiten Körper sich spalten. Das Salicin zerfällt in Berührung mit Synaptase in Zucker und Saligenin, das Phlorrhizin beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Phloretin.

Zu diesen beiden merkwürdigen Stoffen, mit deren Spaltungsweise wir durch die Untersuchungen von Piria und Stass bekannt gemacht wurden, sind drei ähnliche Körper hinzugekommen, die Caïncasäure, die Chinovagerbsäure und die Ruberythrinsäure. Mit verdünnten Säuren erwärmt, zerfällt die Caïncasäure in Chinovasäure und Zucker, die Chinovagerbsäure in Chinovaroth und Zucker, die Ruberythrinsäure in Zucker und Alizarin.

Schon vor geraumer Zeit ist die Frage aufgeworfen worden, aus welchen Stoffen und auf welche Weise die Kohlehydrate, Zucker, Stärke, Gummi etc. in den Pflanzen gebildet werden? Die Thatsache, dafs Pflanzen die Fähigkeit besitzen, unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Sauerstoff auszuscheiden, nachdem sie Kohlensäure und Wasser aufgenommen haben, hatte Liebig veranlafst, die Bildung der Kohlehydrate aus Säuren anzunehmen. Die Aufnahme der Kohlensäure und des Wassers, das Austreten von Sauerstoff findet nach und nach Statt, und aus kohlenstoff- und wasserstoffarmen, aber sauerstoffreichen Verbindungen entstehen nach und nach immer kohlenreichere und sauerstoffärmere Bestandtheile.

Durch die fortschreitende Desoxydation der zuerst gebildeten, an Sauerstoff reichen Verbindungen, denen wir als kräftigen Säuren in den Pflanzen begegnen, ist demnach die Möglichkeit zur Entstehung von Körpern gegeben, die Wasserstoff und Sauerstoff, im Verhältnisse wie im Wasser, enthalten.

So einfach und wahrscheinlich diese Vorstellung über die Entstehung der Kohlehydrate auch ist, wurde sie doch von

Einigen nicht als das richtige Bild dieses Vorganges betrachtet. Der Umstand, dafs Pflanzen, ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes, nicht nur nicht im Stande sind Kohlensäure und Wasser zu zersetzen und den Sauerstoff dieser Körper in Freiheit zu setzen, sondern sogar bei Ausschlufs des Sonnenlichtes der Einwirkung des Sauerstoffes keinen Widerstand entgegen setzen, eine Oxydation ihrer Bestandtheile erfahren, wie die zur Nachtzeit ausgeschiedene Kohlensäure beweist, wurde gegen obige Ansicht geltend gemacht. Man suchte die Entstehung der Säuren mit dem zur Nachtzeit stattfindenden Oxydationsprocesse in Zusammenhang zu bringen. Die Säuren wären demnach Producte einer beginnenden Rückbildung, nicht aber Glieder einer aufsteigenden Reihe, die mit der Kohlensäure und dem Wasser beginnt und mit den Kohlehydraten und andern sauerstoffärmeren oder sauerstofffreien Körpern, als fetten und ätherischen Oelen, endet.

In der Angabe von Schleiden, dafs die Pflanzensäuren häufig in eigenen Höhlen, in Secretionsbehältern vorkommen, hat man eine weitere Stütze für die Ansicht gefunden, dafs die organischen Säuren Oxydationsproducte allgemein vorkommender Pflanzenstoffe, Secrete im wahren Sinne des Wortes wären.

Ich glaube, dafs die Resultate der vorliegenden Arbeit geeignet sind, der von Liebig ausgesprochenen Ansicht zur Stütze zu dienen, wenn sie auch nicht im Stande sind, sie zu beweisen.

Es hat sich bei diesen Untersuchungen herausgestellt, dafs gerade die an verschiedene Basen gebundenen Säuren es sind, welche die Aehnlichkeit in der Form der Gewächse bedingen. Wären die organischen Säuren Secrete, so würden sie kaum von bedeutendem Einflusse auf die Form der Gewächse sein können.

Wir sehen ferner aus den Resultaten dieser Untersuchung, dafs eine fortschreitende Desoxydation wirklich Statt findet, dafs

in derselben Pflanze Säuren vorkommen, die sich bei gleichem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff von einander durch einen gröfseren und kleineren Gehalt an Sauerstoff unterscheiden. Obwohl diese Säuren keineswegs als verschiedene Oxyde eines Radicals angesehen werden können, ist es doch höchst unwahrscheinlich anzunehmen, dafs sie nicht durch Desoxydation eine aus der anderen entstehen sollten.

Wenn durch fortgesetzte Aufnahme von Kohlensäure und Wasser, deren Sauerstoff ganz oder theilweise unter Mitwirkung des Lichtes ausgeschieden wird, aus den einfachst zusammengesetzten kohle- und wasserstoffarmen, sauerstoffreichen Säuren sich nach und nach immer kohlen- und wasserstoffreichere, sauerstoffärmere Verbindungen bilden, so ist es die natürliche Folge, dafs complexe Atome entstehen, die durch Veranlassungen zerfallen, denen die minder complexen Atome, aus denen sie entstanden, widerstehen konnten.

Je complicirter die Zusammensetzung einer Materie ist, je höher ihr Atomgewicht, desto leichter zerfällt sie, indem die Elemente, die lose nach vielen Seiten angezogen werden, einer von aufsen gegebenen Richtung folgend, sich in neue Gruppen von gröfserer Beständigkeit ordnen.

Es entstehen also zuerst Säuren von einfacherer Zusammensetzung und gröfserem Sauerstoffgehalt aus diesen complexeren Säuren, die sauerstoffärmer sind. Mit dieser Zunahme ihres Kohlen- und Wasserstoffgehaltes, mit der Abnahme an Sauerstoff, mit der Vergröfserung ihres Atomgewichtes, verlieren diese Körper theilweise ihren Charakter als Säuren, sie schmecken nicht mehr sauer, sondern zusammenziehend, wie die Gerbsäuren, bitter, wie die Caïncasäure, oder sind geschmacklos, wie die Ruberythrinsäure.

In gleichem Mafse nimmt ihre Affinität gegen Basen ab, sie werden durch die einfacheren Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen ausgetrieben.

Nachdem diese schwachen complexen Säuren sich gebildet haben, zerfallen sie, z. B. die Caïncasäure in Zucker und einen Bitterstoff, die Chinovasäure, die Chinovagerbsäure und Ruberythrinsäure in Zucker und einen Farbstoff, Chinovaroth und Alizarin.

Dafs diese Spaltung in ein Kohlehydrat und einen zweiten Körper auch in dem Organismus der Pflanze vor sich gehe, zeigen die Untersuchungen der Pflanzen. Wir finden in der Wurzel des Krappes die Ruberythrinsäure neben Alizarin und Zucker, die daraus entstanden sind, wir treffen in der Chinanovarinde neben der Chinovagerbsäure das Chinovaroth, die Rinde ist der Gährung fähig durch ihren Zuckergehalt.

Ich glaube nach allem dem, dafs die Ansicht von Liebig über die Entstehung der Kohlehydrate der entgegengesetzten vorzuziehen sey, nicht dafs die Säuren durch Abscheidung von Sauerstoff und Aufnahme von Kohle und Wasserstoff direct in Zucker oder Gummi übergehen, sondern in der Weise, dafs sie durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff immer complexer werden und endlich in zwei minder complexe Atome zerfallen.

Die Producte, welche neben dem Kohlehydrate entstehen, können Bitterstoffe, Farbstoffe, u. s. w. seyn. Auch diese Materien verdanken, wie sich hieraus ergiebt, dem Zerfallen dieser complexen Atome organischer Säuren ihre Existenz.

Bei dieser Bildung complexer Atome, die noch den Charakter schwacher Säuren besitzen, bleibt jedoch nicht in allen Pflanzen der Procefs der Desoxydation stehen. Dr. Willigk hat bei einer Untersuchung des *Ledum palustre*, die er im hiesigen Laboratorium begann, einen Stoff gefunden, der eben so wenig als Salicin oder Phlorrhizin den Charakter einer Säure besitzt, der mit verdünnten Mineralsäuren erwärmt, nebst anderen Producten ein ätherisches Oel liefert, was in die Classe

der zahlreichen Oele gehört, die mit dem Terpentinöl in naher Beziehung stehen. Dr. Hlasiwetz hat in den Samen mehrerer Umbelliferen einen neutralen Körper aufgefunden, der mit salzsäurehaltigem Wasser erwärmt, ein nach Terpentinöl und Lavendel riechendes Oel liefert.

Bei fortgesetzten Untersuchungen wird sich die Anzahl dieser merkwürdigen Körper fortwährend vermehren.

Die Bildung der sauerstoffärmsten Verbindungen und der gänzlich sauerstofffreien, der ätherischen Oele geht demnach, wie die des Zuckers, der Bitterstoffe, Farbstoffe u. s. w., durch Zerfallen von complex zusammengesetzten Stoffen vor sich, die als Producte eines fortgehenden Desoxydationsprocesses organischer Säuren unter beständiger Aufnahme von Kohlensäure und Wasser angesehen werden müssen.

Es ergiebt sich hieraus die Wichtigkeit des Studiums der organischen Säuren für die Lehre vom Stoffwechsel in den Pflanzen. Es ist klar, dafs von diesem Studium die höher zusammengesetzten Säuren nicht ausgeschlossen werden können, weil sie, wie die Gerbsäuren, nicht krystallisiren, sich leicht zersetzen und keine wohlcharakterisirten Salze mit Basen bilden. So angenehm und erleichternd solche Eigenschaften bei zu untersuchenden Körpern sind, so kann die Schwierigkeit der Untersuchung, wenn sie fehlen, nicht der Grund seyn, diese Körper nicht zu untersuchen.

Was die organischen Basen im Allgemeinen und die der Familie der Rubiaceen insbesondere anbelangt, so enthalte ich mich jeder Aeufserung darüber so lange, bis die von Dr. Hlasiwetz begonnene Untersuchung der Chinabasen und die Untersuchung des Emetin vollendet seyn werden.

Ich hoffe in kurzer Zeit eine Arbeit über die Familien der Ericineae, Umbelliferae und Synarthereae der kais. Academie zur Ansicht vorlegen zu können.

Ich trage die Ueberzeugung in mir, dafs die organische Chemie für die Botanik und Pflanzenphysiologie das werden kann, was die unorganische Chemie für Mineralogie und Geognosie geworden ist, ein Hülfsmittel bei Diagnosen, ein Hülfsmittel bei Erklärung von Erscheinungen, das vor unzähligen Irrthümern bewahrt.

Durch zahllose Mineral-Analysen sind die Daten gewonnen worden, welche erlaubt haben, die Gesetze des Isomorphismus aufzustellen. Wenn der Mineralog von Feldspath oder Granat spricht, verbindet der Chemiker damit heut zu Tage eine Menge von Begriffen, er ist im Stande sie in einer chemischen Formel hinzustellen. Man weifs, dafs die natürlichen Familien des Mineralreiches Verbindungen bestimmter Säuren sind, mit verschiedenen Basen, dafs diese letzteren ganz oder theilweise durch bestimmte andere Basen ersetzt werden können, ohne dafs der Hauptcharakter der Verbindung dadurch verloren geht. Alaun bleibt Alaun, wenn sein Kali durch Ammoniumoxyd, seine Thonerde durch Eisenoxyd, Manganoxyd oder Chromoxyd ersetzt wird. — Die Pflanzen einer natürlichen Familie enthalten zwar nicht dieselbe Säure an verschiedene Basen gebunden, aber höchst ähnliche, daher haben sie höchst ähnliche Formen, nicht dieselbe, sie sind nicht isomorph. — Es wird eine Zeit kommen, wo der Chemiker mit dem Worte Amentaceae genau so wie mit dem Worte Glimmer bestimmte Begriffe wird verbinden können, wo er im Stande seyn wird, durch eine einfache chemische Formel diese Begriffe auszudrücken.

Ueber die Asparaginsäure;
von *V. Dessaignes* *).

Ich bereite die Asparaginsäure, indem ich Asparaginsäure mit einem Ueberschufs von Salzsäure während drei Stunden sieden lasse und dann zur Trockne abdampfe. Es bleibt ein Gemenge von Chlorammonium und einer Verbindung von Asparaginsäure mit Chlorwasserstoff, die ich vor einiger Zeit kennen gelehrt habe. Ich löse den Rückstand in etwas Wasser auf, und neutralisire zur Hälfte mit Ammoniak; die Flüssigkeit giebt bei dem Erkalten eine reichliche Krystallisation von Asparaginsäure, die leicht zu waschen und zu reinigen ist.

Wird eine neutrale Lösung von asparaginsaurem Natron zu Syrupconsistenz eingedampft, so krystallisirt aus ihr das Salz in voluminösen Prismen. Es wurde im leeren Raume getrocknet und sehr langsam geglüht, da es sich stark aufbläht. Ich erhielt bei drei Bestimmungen 17,95, 16,63 und 17,73 pC. Natron. Dasselbe Salz wurde auf 160° erhitzt; es verlor 9,61 und 9,66 pC. an Gewicht. Bei sechsstündigem Erhitzen auf 150° verlor es 9,53 pC. Auf 170° erhitzt, wird es gelb und entwickelt es Ammoniak. Die Formel $C_8 H_6 NO_6$, NaO, 2 HO giebt 17,91 pC. Natron und 10,40 pC. Wasser.

Ich habe dem vorhergehenden Salze noch ein Aequivalent Natron zugesetzt, aber die Mischung kam unter einer Glocke über Kalk nicht zum Krystallisiren.

Eine zu Syrupconsistenz eingedampfte Lösung von asparaginsaurem Kali giebt mit der Zeit Krystalle, die sich aber von der dickflüssigen Mutterlauge nicht befreien liefsen.

Aus einer Lösung, welche neutrale asparaginsaure Salze von Kali und Natron nach gleichen Aequivalenten enthielt, krystallisirte reines asparaginsaures Natron.

---

*) Quesneville's revue scientifique et industrielle, 4me série, I, 22.

Die Asparaginsäure bildet mit Baryt ein neutrales und ein basisches Salz. Der neutrale asparaginsaure Baryt krystallisirt in seideartigen, sehr feinen Nadeln. An der Luft getrocknet und dann auf 160° erhitzt, verlor er hierbei 14,40 pC. Wasser. Die Formel $C_8 H_6 NO_7$, BaO + 4 HO giebt 15,22 pC. Wasser. Bei 160° getrocknet und dann geglüht gab er 38,08 und 38,03 pC. Baryt; nach der Formel $C_8 H_6 NO_7$, BaO berechnen sich 38,12 pC. Baryt.

Setzt man zu einer heifsen und etwas concentrirten Lösung von neutralem asparaginsaurem Baryt nach und nach Barythydrat, so wird die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse; man setzt Wasser zu, läfst einen Augenblick sieden, und filtrirt alsdann. Aus der erkalteten, vor Zutritt von Kohlensäure aus der Luft geschützten Lösung setzen sich glänzende und ziemlich dicke Prismen ab. Werden diese Krystalle rasch abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, so bleiben sie durchsichtig. Bei 160° verloren sie 16,40 pC. Wasser; bei dem Glühen gaben sie 47,62 bis 47,45 pC. Baryt. Nach der Formel $C_8 H_5 NO_6$, 2 BaO + 6 HO berechnen sich 16,78 pC. Wasser und 47,48 Baryt. Dieselben Krystalle werden im luftleeren Raume undurchsichtig; in diesem Zustande gaben sie bei dem Glühen 51,42 pC. Baryt; nach der Formel $C_8 H_5 NO_6$, 2 BaO + 3 HO sollten sie 51,83 pC. Baryt enthalten. Dasselbe Salz endlich, bei 160° ohne Zersetzung getrocknet, gab 57,05 pC. Baryt; der Formel $C_8 H_5 NO_6$, 2 BaO entsprechen 57,55 pC.

Der neutrale asparaginsaure Kalk trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, ohne zu krystallisiren. Wird die Lösung dieses Salzes mit einem leichten Ueberschufs von Kalk versetzt, filtrirt und über Kalk verdunsten gelassen, so giebt sie sehr schöne Prismen, welche durch Umkrystallisiren von einer Verunreinigung mit etwas kohlensaurem Kalk befreit werden. An der Luft getrocknet und dann geglüht gab der basische aspara-

ginsaure Kalk 23,09 pC. Kalk; nach der Formel $C_8 H_5 NO_6$, 2 CaO + 8 HO berechnen sich 23,04 pC. Im luftleeren Raume verliert er Wasser, und bei dem Erhitzen auf 160° beobachtete ich einen Wasserverlust von 26,49 bis 28,57 pC., je nachdem das Salz längere oder kürzere Zeit in dem luftleeren Raume verweilt hatte. Für einen Verlust von 8 HO berechnen sich 29,62 pC. Dasselbe Salz, bei 160° getrocknet und dann geglüht, gab 32,44 und 32,85 pC. Kalk; die Formel $C_8 H_5 NO_6$, 2 CaO verlangt 32,73 pC.

Die basischen Salze von Kalk und Baryt reagiren stark alkalisch; ein Strom von Kohlensäure schlägt daraus die Hälfte der Basis, welche sie enthalten, in Form eines kohlensauren Salzes nieder.

Eine neutrale Lösung von asparaginsaurem Baryt versetzte ich mit einem schwachen Ueberschufs von Kalk und filtrirte, aber aus der Lösung schieden sich nach einander Krystalle eines Salzes mit zwei Aequivalenten Baryt und dann des basischen Kalksalzes aus; es bildete sich kein Doppelsalz.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Lösung von neutralem asparaginsaurem Baryt versetzt, so erhält man eine ziemlich dunkle violette Flüssigkeit, welche sich bei dem Erkalten mit seideartigen, sehr leichten, blafsblauen, in Wasser sehr wenig löslichen Krystallen von basischem asparaginsaurem Kupferoxyd erfüllt. Die überstehende Flüssigkeit ist nur wenig gefärbt und enthält viele freie Schwefelsäure.

Das neutrale asparaginsaure Kupferoxyd existirt also nur in Lösung, und die Endreaction läfst sich durch das Schema darstellen:

$$2\,(SO_3, CuO) + C_8 H_5 NO_7, BaO = C_8 H_5 NO_6, 2\,CuO + SO_3, BaO + SO_3, HO.$$

Das basische asparaginsaure Kupferoxyd löst sich in der Wärme in Asparaginsäure auf und bringt wieder die violette

Lösung hervor. Seine Zusammensetzung ist $C_8 H_3 NO_6$, 2 CuO + 10 HO. Auf 160° erhitzt wird es grün und zeigte es einen Verlust an Wasser von 31,78 pC.; mit Zusatz von Salpetersäure geglüht ergab es 27,99 pC. Kupferoxyd; die Rechnung nach der eben angeführten Formel ergiebt 31,65 pC. Wasser und 27,90 Kupferoxyd.

Asparaginsaures Quecksilberoxyd wurde bereitet, indem ich Quecksilberoxyd mit Asparaginsäure sieden liefs; es ist ein weifses Pulver, welches nach dem Waschen mit heifsem Wasser und Trocknen bei 100° bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff so viel Schwefelquecksilber gab, als 63,58 pC. Quecksilberoxyd entspricht. Die Rechnung nach der Formel $C_8 H_6 NO_7$, 2 HgO ergiebt 63,52 pC.

Asparaginsaurem Ammoniak, welches etwas alkalisch reagirte, wurde salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, welches einen beim Umrühren wieder verschwindenden Niederschlag hervorbrachte. Es bildeten sich nach vierundzwanzig Stunden weifse, schwere, verworrene, für die Einwirkung des Lichts empfindliche Krystalle, welche im leeren Raume getrocknet wurden; bei dem Glühen gaben sie 62,19 pC. Silber, und es ist dies somit das schon von Liebig untersuchte Salz, von der Zusammensetzung $C_8 H_5 NO_6$, 2 AgO. Als die Mutterlauge der Krystallisation überlassen wurde, bildeten sich darin gelbliche Krystalle, welche 45,45 pC. Silber enthielten; diese sind das neutrale Salz $C_8 H_6 NO_7$, AgO, welches der Rechnung nach 45,00 pC. Silber enthält. Dasselbe Salz — so bereitet, dafs man Silberoxyd mit Asparaginsäure sieden liefs, durch Amianth filtrirte und im Wasserbad eindampfte — ergab bei dem Glühen 45,36 pC. Silber. Es ist sehr schwer, allen von dem Silber zurückgehaltenen Kohlenstoff vollständig zu verbrennen.

Die Asparaginsäure verbindet sich mit den starken Säuren, ähnlich wie das Asparagin und das Glycocoll.

Die Chlorwasserstoffverbindung erhält man, wenn man eine Lösung, welche einen Ueberschufs von concentrirter Salzsäure enthält, zur Syrupconsistenz eindampft und langsam erkalten läfst. Sie bildet schöne durchsichtige Prismen, welche sehr sauer schmecken und etwas zerfliefslich sind. Bei wiederholtem Auflösen und Eindampfen verliert diese Verbindung nach und nach ihren Gehalt an Chlorwasserstoff. 0,5985 Grm. Krystalle, welche auf einer porösen Platte von Mutterlauge befreit und über Kalk getrocknet waren, gaben 0,500 Chlorsilber, entsprechend 21,24 pC. Chlorwasserstoff; die Formel $C_8 H_7 NO_8$, H Cl verlangt 21,53 pC.

Die Schwefelsäureverbindung wird dargestellt, indem man in einer weiten Röhre concentrirte Schwefelsäure auf 50 bis 60° erwärmt und allmälig Asparaginsäure zusetzt, bis sich diese nicht mehr auflöst; man verstopft nach einigen Tagen die Röhre, in welcher sich grofse zusammengewachsene Prismen bilden, welche leichter sind als die Flüssigkeit, in der sie entstanden; man läfst diese auf einer porösen Platte abtropfen, wascht sie rasch mit Alkohol und trocknet sie über Schwefelsäure. 0,4635 derselben gaben 0,471 schwefelsauren Baryt, entsprechend 42,82 pC. SO_3, HO; nach der Formel $C_8 H_7 NO_8$, 2 (SO_3, HO) berechnen sich 42,42 pC.

Die Salpetersäureverbindung erhält man in derselben Weise, wie die Chlorwasserstoffverbindung, in schönen Krystallen; ich habe sie nicht analysirt.

Da die Aepfelsäure zweibasisch ist, so sollte ihre Aminsäure, die Asparaginsäure, nach der von Gerhardt aufgestellten Regel einbasisch seyn. Es könnte auf den ersten Anblick nach den eben mitgetheilten Analysen scheinen, als ob diese Regel hier nicht stichhaltig und die Asparaginsäure zweibasisch sey. Obgleich es mir unzweifelhaft zu seyn scheint, dafs bei den asparaginsauren Salzen von Baryt, Kalk, Kupferoxyd und Silberoxyd mit 2 Aeq. Basis die

Verbindung bei höherer Temperatur unter Elimination von 2 Aeq. Wasser erfolgt, betrachte ich doch diese Salze als basische, und die Asparaginsäure als eine einbasische Säure. Ich habe in der That gefunden *), dafs ganz neutrale Amide, wie das Benzamid, das Butyramid, der Harnstoff, sich mit einem Metalloxyd unter Elimination von Wasser vereinigen können. Wird man defshalb diese Amide als einbasische Säuren betrachten? Können sich nicht gewisse Salze organischer Säuren in derselben Weise, unter Elimination von Wasser, mit einer Basis verbinden? Wir haben hierfür, wie es mir scheint, ein Beispiel in dem auf 200° erhitzten Brechweinstein, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_8\ H_4\ O_{10}, \begin{matrix} KO \\ Sb_2O \end{matrix} + Sb_2O_2 - 2\ HO$ ausgedrückt werden kann.

Vergleicht man die Aepfelsäure, die Asparaginsäure und das Asparagin in den Verbindungen, welche Gewichtsmengen dieser Substanzen, die ein und dasselbe Gewicht Kohlenstoff, C_8 z. B., enthalten, mit der nämlichen Basis bilden können, so erstaunt man über die Regelmäfsigkeit, mit welcher ihre Basicität abnimmt, wenn man diese nach der Einwirkung dieser Verbindungen auf die Reagenspapiere bemifst:

Aepfels. Kali	C_8	KO	reagirt sehr sauer.
Aepfels. Kali	C_8	2 KO	„ neutral.
Asparagins. Kali	C_8	KO	„ neutral.
Asparagins. Kali	C_8	2 KO	„ sehr alkalisch.
Asparagin-Kali	C_8	KO	„ sehr alkalisch.

*) Diese Annalen, LXXXII, 231.

Ueber die Natur und die chemischen Wirkungen der Essigmutter;

von *Robert D. Thomson, M. D.*

(Gelesen vor der Philosophical Society of Glasgow am 17. März 1853.)

Man erhält die Essigmutter gewöhnlich durch die längere Fortdauer des Gährungsprocesses in einem Essiggährungsapparat; mir gelang es, dieselbe darzustellen, indem ich 12 Pfund reinen Zuckers in 2 Gallons Wasser löste und dieser Lösung Hefe nebst einigen Brodkrumen zusetzte. Nach Verlauf von drei Monaten war ein sehr wohlschmeckender Essig, wie er in der Haushaltung verwendet wird, entstanden, und beim Abgiefsen desselben fand sich auf dem Boden des zu dem Versuche benutzten Gefäfses eine gelatinöse Masse in grofser Menge, welche aus Essigmutter bestand. Wenn man die aus irgend einem Essig genommene Pflanze in Lösungen von reinem Zucker bringt, so vermehrt sie sich mit grofser Schnelligkeit, indem die jungen Pflanzen als eine Schichte auf der oberen Fläche der Mutterpflanze abgelagert werden. Sie erreichte bei geeigneter Behandlung die aufserordentliche Gröfse von einem Fufs oder mehr im Durchmesser. Diese Pflanzen sind sehr werthvoll für die Essigproduction, und es wird jetzt eine grofse Menge Essig auf diesem Wege fabricirt. Die Essigmutter, Ulvina aceti bei Kützing, oder die Mycoderma aceti Anderer, erscheint unter dem Mikroscop als eine Aneinanderlagerung von Kugeln, welche denen des Hefenpilzes (Cryptococcus fermentum, Kützing) gleichen, allein einen viel kleineren Durchmesser haben. Sie wurde sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgewaschen und zwischen Löschpapier gepreſst, und gab dann bei der Analyse folgende Resultate:

107,05 Grains gaben 101,2 Grs. Wasser und 6,85 Grs. festen Rückstand.

In 100 Theilen enthielt sie:

Wasser	94,530
Organische Substanz . . .	5,134
Alkalisalze (als hauptsächl. Bestandtheil)	0,336
	100,000.

Beim Auflösen in Wasser hinterliefsen die Salze eine Spur phosphorsauren Kalk. — Die Lösung enthielt Chlorcalcium und schwefelsauren Kalk. Die gelatinöse Masse wurde mit kaustischem Natron digerirt. Die alkalische Flüssigkeit wurde auf Zusatz von Essigsäure durch die Fällung einer albuminösen Materie getrübt. Was von der Pflanze zurückblieb, zeigte das Verhalten des Cellulins.

Bildung von Alkohol durch Essigmutter. Um einiges Licht über die Wirkungsweise der Essigmutter zu erhalten, wurde eine Portion wohl ausgewaschen und einer Auflösung von Rutzucker zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde dann an der Luft stehen gelassen. Im Anfang zeigte sie keine Reaction auf Lackmus, allein nach wenigen Tagen zeigte sich eine deutliche saure Reaction, welche von Tag zu Tag an Stärke zunahm. Nach einigen Wochen wurde eine Portion der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt und in einer Glasretorte destillirt. Es ging eine Flüssigkeit über, welche den Geruch des Alkohols besafs, und die bei der Prüfung nach der von mir angegebenen Methode*), mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, Aldehyd und grünes Chromoxyd gab. Nachdem zwei Drittheile der Flüssigkeit überdestillirt waren, wurde die Vorlage gewechselt; in die Retorte wurde Schwefelsäure gegossen und vorsichtig erhitzt. Die nun übergehende Flüssigkeit besafs

*) Diese Annalen LX, 327.

den Geruch des Essigs und färbte eine farblose Lösung von Eisenchlorid gelb; es war daher Essigsäure. Man sieht aus diesem Versuche, dafs die Einwirkung der Essigmutter auf Zucker, bei Luftzutritt, genau derjenigen der Hefe gleicht.

Um auch die Art des Einflusses der Essigmutter auf Zucker bei Abschlufs der atmosphärischen Luft kennen zu lernen, wurde folgender Versuch angestellt. Es wurde eine Unze des reinsten Zuckers in etwa einem Pfund destillirten Wassers gelöst, in die Lösung wurde Essigmutter gebracht, und es wurde dann mit der Flüssigkeit eine gestöpselte Glasflasche bis an den Rand gefüllt. Der Stöpsel wurde mit Wachs eingefügt und die Flasche dann umgekehrt in ein Wasserbecken eingetaucht. Nach Verlauf einiger Wochen fand sich nur noch eine kleine Portion der Flüssigkeit in der Flasche, welche zu zwei Drittheilen von Gas eingenommen wurde. Das Gas trübte Kalkwasser und wurde von kaustischem Kali absorbirt. Der Stöpsel fand sich zwar noch mit der Flasche verbunden, allein das verschliefsende Wachs hatte an einer Stelle dem Druck des Gases nachgegeben, so dafs die Flüssigkeit in das umgebende Wassergefäfs herausgetrieben worden war. Die in der Flasche zurückgebliebene Portion besafs einen alkoholischen Geruch, und gab bei der Behandlung mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Aldehyd. Die Essigmutter schien noch nicht abgestorben zu seyn.

Es scheint mir aus diesem Versuche hervorzugehen, dafs die Essigpflanze die Fähigkeit besitzt, gelösten Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln, wobei ihr die letztere vielleicht organischen Nahrungsstoff abgiebt, während die Salze, welche auch in den reinsten Formen von Zucker immer in gröfserer oder geringerer Menge vorhanden sind, die anorganischen Bestandtheile der Nahrung hergeben. Es leuchtet indessen ein, dafs die angegebenen Bedingungen für das Wachsthum der Pflanze nicht die günstigsten sind, und dafs ihre

Vermehrung, oder nur ihr Bestehen, unter solchen Umständen eine Grenze haben mufs.

Bildung von Essigsäure durch Essigmutter. Die günstigsten Bedingungen für die Production von Essig aus Zucker durch die Einwirkung der Essigmutter, und zugleich für das Wachsthum dieser Pflanze, treten ein, wenn die letztere in ein offenes, flaches Gefäfs, welches eine Lösung von Zucker oder Syrup enthält, eingebracht wird. Die Pflanze wird so in die Nähe der Oberfläche der Flüssigkeit gebracht, und vermehrt sich durch Ablagerung einer neuen Zellenschicht auf ihrer eigenen Oberfläche, welche daher auch in näherer Berührung mit der atmosphärischen Luft ist. Meine Beobachtungen zeigen, dafs der Procefs der Essigbildung langsamer fortschreitet, wenn die Essigmutter auf den Boden eines tiefen, mit einer zuckerhaltigen Flüssigkeit gefüllten Gefäfses zu liegen kommt, als wenn die Pflanze mit der Luft in Berührung ist. Die Wirkung einer aus einzelnen Zellen bestehenden Pflanze gleicht in einem solchen Falle derjenigen von porösen Körpern, welche Sauerstoff verdichten können. Wenn man schwammiges Platin in eine Lösung von übermangansaurem Kali bringt, so verschwindet die schöne Farbe der Lösung in wenigen Minuten. Wascht man ein Stück Essigmutter sorgfältig aus und legt es in eine ähnliche Lösung, so tritt die Wirkung noch viel schneller ein; nimmt man statt des übermangansauren Kalis eisensaures Kali, so ist die Entfärbung beinahe augenblicklich. Ganz ähnlich wirkt Hefe, in sehr geringen Mengen angewandt. Die durch die Zellen der Essigmutter bewirkte Absorption und Zurückhaltung von Luft kann uns zur Erklärung ihres Verhaltens dienen, welches als ein unterscheidender Character von den Hefezellen beschrieben wurde. In gährenden Flüssigkeiten schwimmt nämlich die Essigmutter an der Oberfläche, während die Hefezellen zu Boden sinken. Die Thätigkeit dieser aus einzelnen Zellen bestehenden Pflanzen bei der Desoxydation des eisen-

sauren Kalis und derselben, etwas langsamer vor sich gehenden Einwirkung auf übermangansaures Kali scheint ganz dem Einflusse des Papiers in denselben Fällen zu entsprechen. Auch bei der Schnellessigfabrikation bewirkt vielleicht die aus Zellen bestehende Materie der Holzspäne ganz auf ähnliche Weise die Bildung von Alkohol.

Nach meinen Beobachtungen möchte ich die Essigmutter für eine Modification oder ein Derivat der Hefenpflanze halten; in ihren chemischen Wirkungen verhalten sich die beiden Pflanzenformen ähnlich.

Analyse zweier Cemente von Athen und Piräus; von *Aug. Pauli* in München.

Diese beiden Cemente dienten in Verbindung von taubeneiergrofsen Kalkspathsteinchen als Pflaster in Athen und Piräus. Beide sind ausgezeichnet durch aufserordentliche Härte; darum schien es nicht uninteressant, ihre chemische Zusammensetzung kennen zu lernen. Beide Sorten waren mir von Hrn. Prof. Dr. Pettenkofer übergeben, unter dessen gütiger Leitung ich auch die Analyse ausführte.

Das Cement von Athen war von hellziegelrother Farbe, zeichnete sich durch aufserordentliche Härte aus, so zwar, dafs die Steinchen mehr ausgetreten waren als das Cement; die Adhäsion des Cementes an den Steinchen war sehr grofs, so dafs bei dem Losschlagen des Cementes häufig Steinstückchen mitgingen. Die Masse war nicht homogen, sondern es konnten kleine Quarzsteinchen darin erkannt werden.

Fein zerrieben wurde der Mörtel mit Salzsäure zersetzt, durch Verdampfen und abermaliges Auflösen in Salzsäure die

Kieselerde abgeschieden und gewogen; diese wurde mit Kalilauge gekocht, und auf diese Weise die unaufgeschlossene Kieselerde (Sand) bestimmt. In der von der Kieselerde abfiltrirten salzsauren Lösung wurde der Kalk durch oxalsaures Ammoniak nach vorhergegangenem Neutralisiren mit Ammoniak und wiederholtes Lösen des Niederschlages in Essigsäure gefällt, und als kohlensaurer Kalk mit der nöthigen Vorsicht gewogen; hierauf nach Zusatz einer hinreichenden Menge weinsauren Kalis, durch Uebersättigen mit Ammoniak, die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Bittererde bestimmt, und die übrige Bittererde mit phosphorsaurem Natron gefällt und gewogen; das Eisen wurde in der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelammonium als Schwefeleisen gefällt, und durch Auflösen des Niederschlages in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak als Eisenoxyd gewogen. Die Thonerde wurde aus der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit mit Wasserglas als kieselsaure Thonerde kochend gefällt, der Niederschlag durch Salzsäure zersetzt, unter Beobachtung der nöthigen Cautelen, und aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällt und gewogen. Die Kohlensäure wurde im Will'schen Apparat bestimmt, das Wasser aus dem Verlust berechnet. Alkalien, sowie Schwefelsäure und Chlor konnten nicht aufgefunden werden.

Die procentische Zusammensetzung war Folgende:

Kalk	34,36
Bittererde	1,16
Eisenoxyd	1,94
Thonerde	3,02
Phosphorsäure	0,50
Kieselerde	3,85
Sand	31,71
Kohlensäure	22,19
Wasser	1,27.

Das Cement von Piräus von dunkelbraunrother Farbe mit einzelnen schwärzeren Punkten zeigte grofse Festigkeit, doch etwas geringere als das vorhergehende; mit Säuren übergossen brauste es wenig auf.

Der Gang der Analyse war derselbe, wie bei dem Vorhergehenden.

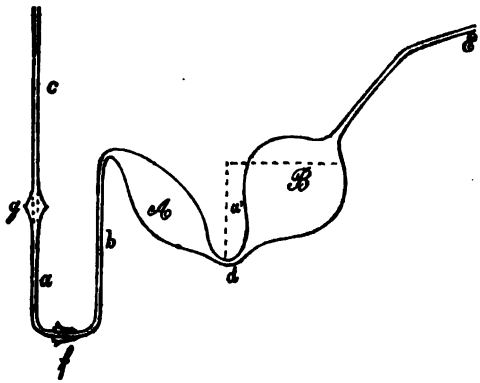
Das Resultat :	Kalk	15,00
	Bittererde	0,35
	Eisenoxydul	57,48
	Thonerde	2,38
	Phosphorsäure	0,17
	Kieselerde	9,43
	Sand	4,70
	Kohlensäure	9,33
	Wasser	1,16.

Ueber eine Gaspipette;

von *Demselben.*

Bei der Beschäftigung mit Gasanalysen wird das Bedürfnifs einer Gaspipette bald fühlbar. Ettling hat eine solche beschrieben (Annalen der Chemie und Pharmacie LIII, 141); allein bei der Anwendung derselben in Quecksilber hat sie viele Schwierigkeiten, und wenigstens mir ist es nicht gelungen, mich ihrer mit Vortheil zu bedienen. Vornämlich schwierig ist das Ausleeren des Gases, wozu oft ein Druck nothwendig ist, den kaum die Lungen überwinden können.

Eine der Ettling'schen ähnliche, bei welcher aber die erwähnten Nachtheile derselben beseitigt sind, ist die in nachstehender Figur abgebildete Pipette :



Es ist bei der Anfertigung dieses Instrumentes vorzüglich darauf zu achten, dafs das Gefäfs *A* an beiden Enden gleichförmig ausgezogen, und gegen die Röhre *b* unter einem Winkel von ohngefähr 45° geneigt ist. Wird darauf nicht gesehen, so werden sowohl bei dem Füllen mit Quecksilber, als bei dem Austreiben des Gases Gasblasen hängen bleiben. Das Ende der Röhre *a* ist, wie die Figur zeigt, trichterförmig erweitert, und in diese Erweiterung können 2 bis 3 Röhren von gleichem Caliber, wie *a*, jedoch von verschiedener Länge, je nach Bedürfnifs eingeschliffen werden; da sie nur quecksilberdicht schliefsen müssen, so kann dieses leicht geschehen. Der Schenkel *a* mufs etwas höher seyn, als die relative Höhe der Quecksilbersäule (in der Figur *a'*) beträgt, welche in dem Gefäfs *B* sich befindet, wenn *A* voll Gas ist. Ferner mufs die Horizontale, welche durch den tiefsten Punkt der Röhre *d* gelegt werden kann, die Röhre *a* immer noch unterhalb der kegelförmigen Erweiterung (*g*) schneiden. Die Verbindungsröhre des Schenkels *a* und *b*, nämlich *f*, besteht aus zwei Theilen; der eine zu *b* gehörige endet in eine trichterförmige Erweiterung, in welche der andere Theil mittelst eines Korkes einpafst. Das Weitere ergiebt sich aus der Figur.

Wird bei dem Gebrauch der Schenkel *a* in das Quecksilber horizontal eingelegt und an der Röhre *E* gesaugt, so steigt das Quecksilber in die Röhre *b* und dann in das Gefäfs *A*, welches sich ganz füllt; hat sich die Röhre *d* auch noch

gefüllt, so hebt man den Schenkel *a* aus dem Quecksilber heraus, und sucht ihn in verticale Stellung zu bringen. Die Röhre *c*, schon vorher mit Quecksilber gefüllt unter die Glasglocke, aus der das Gas zu holen ist, gebracht, wird nun unter dem Quecksilber in die trichterförmige Erweiterung *g* eingesteckt. Ist aber sehr wenig Gas aus einer hohen Glasglocke zu holen, so neigt man diese am besten in der Quecksilberwanne so weit als möglich, und dreht nun auch die Röhren *c* und *a* so, dafs sie in dieselbe Neigung kommen, wie die Glasglocke, während die Röhre *b* ganz vertical stehen bleibt. Dieses kann durch den bei *f* angebrachten Kork geschehen. Man hat nämlich durch das Neigen den Vortheil, dafs man bei dem Einsaugen des Gases in das Gefäfs *A* keinen so grofsen Druck zu überwinden hat.

Saugt man nun wieder an der Röhre *E*, so tritt das Quecksilber von dem Gefäfs *A* in das Gefäfs *B*, und seinen Platz nimmt das Gas ein. Ist *A* voll Gas, so fährt man mit dem Ende der Röhre *c* unter das Quecksilber und saugt aufs Neue, so dafs die Röhren *c* und *a* sich mit Quecksilber füllen, ist dieses geschehen, so nimmt man die Röhre *c* ab, giebt dem beweglichen Schenkel *a* die parallele Richtung mit *b*, und kann so das Gas in der Pipette beliebig lang aufbewahren. Bei dem Ausleeren hat man nur bei *E* hineinzublasen, so wird das Quecksilber des Gefäfses *B* die Stelle des Gases in *A* einnehmen, und alles Gas durch die Röhre *a* entweichen; dafs hierzu ein geringer Druck nothwendig ist, ist leicht einzusehen.

Die Gröfse ist natürlich vollkommen gleichgültig und den speciellen Bedürfnissen anzupassen; für den gewöhnlichen Gebrauch ist eine sehr passende Gröfse, das Gefäfs *A* so zu blasen, dafs es etwa 16, das Gefäfs *B* 24 Cubikcentimeter fafst. Die Röhre *c* kann man, anstatt einzuschleifen, auch mittelst eines Korkes befestigen; man mufs dazu einen fehler-

freien Kork wählen, und um das Adhäriren seiner Gasblasen zu verhindern, kann man ihn durch Eintauchen in Quecksilberchlorid und darauf in Quecksilber mit einer feinen Schichte Quecksilberchlorür überziehen, wodurch er vom Quecksilber benetzt und das Adhäriren der Gasblasen verhindert wird. Das Nämliche gilt von dem zur Verbindung des drehbaren Schenkels *a* bei *f* verwendeten Korke.

Ueber die Einwirkung des Wassers bei hohem Druck und hoher Temperatur auf verschiedene Verbindungen;

von *A. Reynoso* *).

Die Versuche, welche den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung bilden, wurden unter folgenden Umständen angestellt. Man bringt die Substanz zusammen mit Wasser in eine am einen Ende geschlossene Glasröhre, schmilzt dann das andere Ende vor der Lampe zu, und bringt die Glasröhre in einen Flintenlauf, dessen eines Ende zugehämmert und dessen anderes Ende mittelst einer eisernen Schraube verschlossen ist. Diesen Flintenlauf bringt man in ein Oelbad, welches man fünf bis sechs Stunden lang auf 280 bis 300° erhitzt. Man mufs auf diese Weise verfahren, um sich vor den häufig vorkommenden Unfällen sicher zu stellen, denn unter zehn Röhren explodiren wenigstens acht; unter den angeführten Umständen ist der Versuch weniger gefährlich. Man mufs indefs keine andere Vorsichtsmafsregel vernachlässigen, denn manchmal

*) Compt. rend. XXXIV, 795.

werden die Flintenläufe auf weite Strecken weggeschleudert, wenn die Röhren explodiren. Ein anderer Unfall, welcher eintreten kann, namentlich wenn das Oel zum ersten Male erhitzt wird, ist die Entzündung desselben in Folge des sich bildenden Schaums.

Pyrophosphorsaure Salze. — Die pyrophosphorsauren Salze von Kali und von Natron geben, mit Wasser auf 280° erhitzt, einfach die gewöhnlich-phosphorsauren Salze PO_5, 2 RO, HO.

Erhitzt man ein pyrophosphorsaures Salz, welches ein unlösliches gewöhnlich-phosphorsaures Salz bilden kann, mit Wasser, so zerfällt es in saures phosphorsaures Salz, welches gelöst bleibt, und in dreibasisch-phosphorsaures Salz, welches sich fast stets krystallinisch abscheidet. Die Reaction geht vor sich nach dem Schema :

$$2\,(PO_5,\ 2\ RO) + 2\ HO = PO_5,\ 3\ RO + PO_5,\ RO,\ 2\ HO.$$

Indefs ist der Vorgang nicht immer so einfach, wenn das saure phosphorsaure Salz eine Zersetzung durch die Hitze erleiden kann; dann wird das saure phosphorsaure Salz selbst zu dreibasisch-phosphorsaurem Salz und freier Phosphorsäure zersetzt :

$$3\,(PO_5,\ RO,\ 2\ HO) = PO_5,\ 3\ RO + 2\,(PO_5,\ 3\ HO),$$

so dafs also nur Phosphorsäure aufgelöst bleibt, und alle Basis als phosphorsaures Salz in dem Niederschlag enthalten ist.

Ich vermuthete, dafs noch andere Fälle eintreten könnten, in welchen das saure phosphorsaure Salz, bei seiner Einwirkung auf das dreibasische, gewöhnliches phosphorsaures Salz von der Formel PO_5, 2 RO, HO bilden würde. Dies tritt indefs niemals ein, wenn das angewendete pyrophosphorsaure Salz fähig ist, ein unlösliches dreibasisch-phosphorsaures Salz zu bilden; ich habe mich hiervon überzeugt, indem ich acht

und vierzig Stunden hindurch saures phosphorsaures Silberoxyd mit dreibasisch-phosphorsaurem erhitzte.

Die Zersetzung des sauren phosphorsauren Salzes kann vollständig oder nur theilweise vor sich gehen.

Die pyrophosphorsauren Salze von Zink, Silber, Kobalt, Nickel und Cadmium zerfallen bei dem Erhitzen mit Wasser zu sauren phosphorsauren Salzen, welche gelöst bleiben, und dreibasisch-phosphorsauren Salzen, welche sich niederschlagen. Die Reaction zeigt sich sehr deutlich bei dem pyrophosphorsauren Silberoxyd, welches weifs ist, aber bei dem Erhitzen mit Wasser zu gelbem dreibasisch-phosphorsaurem Silberoxyd wird, das sich leicht durch Decantiren trennen läfst, und zu saurem phosphorsaurem Salz, das gelöst bleibt.

Die pyrophosphorsauren Salze von Blei, Kupfer und Eisen zerfallen gleichfalls zu sauren phosphorsauren und zu dreibasisch-phosphorsauren Salzen, aber die sauren phosphorsauren Salze werden theilweise zersetzt, so dafs mehr oder weniger viel von ihnen in Lösung bleibt.

Endlich werden die pyrophosphorsauren Salze von Uran und Kalk zu freier Phosphorsäure und zu dreibasisch-phosphorsaurem Salz zersetzt, in Folge der Zersetzung des sauren phosphorsauren Salzes. Bei dem Versuch mit pyrophosphorsaurem Kalk bleiben manchmal kaum bemerkbare Spuren von Kalk in Lösung, während die Menge der freien Phosphorsäure sehr beträchtlich ist.

Wird saurer phosphorsaurer Kalk mit Wasser auf 280° erhitzt, so zersetzt er sich zu dreibasisch-phosphorsaurem Salz und freier Phosphorsäure. Aber die Zersetzung ist hierbei niemals so vollständig, als wenn der saure phosphorsaure Kalk durch Zersetzung des pyrophosphorsauren Kalks im Entstehungszustande ausgeschieden wird; aufserdem geht sie langsamer vor sich, und es bildet sich krystallisirter phosphorsaurer Kalk.

Die sauren phosphorsauren Salze haben einige Eigenschaften gemeinsam; alle werden durch absoluten Alkohol gefällt, und es bildet sich dabei amorphes wasserhaltiges dreibasisch-phosphorsaures Salz, und freie Phosphorsäure, welche neben mehr oder weniger saurem phosphorsaurem Salz, das durch den Alkohol nicht zersetzt wurde, in Lösung bleibt.

Das phosphorsaure Salz, welches man bei Fällung des sauren phosphorsauren Kobaltoxyduls mittelst Alkohol erhält, ist rosenroth und hat die Zusammensetzung PO_5, $3\,CoO + 8\,HO$. Das Zinkoxydsalz hat die Zusammensetzung PO_5, $3\,ZnO + 6\,HO$.

Alle diese sauren phosphorsauren Salze haben die Eigenschaft, eine gewisse Menge dreibasisch-phosphorsauren Salzes aufzulösen, welches sie bei dem Sieden der Lösung wieder fallen lassen. Alle haben das Ansehen gummiartiger Massen, ohne irgend ein Anzeichen von Krystallisation.

Die dreibasisch-phosphorsauren Salze, welche ich erhielt, sind alle wasserhaltig, und meistens krystallisirt.

Das Kupferoxydsalz ist dunkelgrün, mit einem Stich ins Gelbe. Es bildet etwas spitze Octaëder, und kreuzförmige Zusammenwachsungen, deren rechtwinklig zu einander gestellte Arme sehr kurz sind. Die octaëdrischen Krystalle scheinen denen des natürlich vorkommenden phosphorsauren Kupferoxyds mit 6 pC. Wasser ähnlich zu seyn. — Das Kobaltoxydulsalz zeigt dieselben Formen wie das Kupferoxydsalz, aber die Krystalle sind kleiner. Es ist rosenfarbig und wird beim Erhitzen unter Wasserverlust bläulich-rosenroth. — Das Kalksalz bildet rectanguläre Tafeln. Das bei dem Erhitzen des sauren Kalksalzes sich ausscheidende Salz bildet undeutliche, an den Enden abgestumpfte Prismen. — Das Zinkoxydsalz wurde in zweierlei Form erhalten: 1) in dicken abgeplatteten Prismen, die auf allen ihren horizontalen Kanten symmetrische Abstumpfungsflächen trugen, und 2) in Blättchen. — Das Bleioxydsalz bildet rhomboïdale Tafeln.

Alle diese Krystalle — mit Ausnahme des Kupferoxyd- und des Kobaltoxydulsalzes, welche nicht untersucht werden — zeigen im polarisirten Lichte Farbenerscheinungen.

Ich habe noch einige andere Eigenschaften an den phosphorsauren Salzen wahrgenommen. Das phosphorsaure Silberoxyd färbt sich in einer Platinschale erhitzt unter der Rothglühhitze dunkler und wird dunkel-orangeroth; bei dem Erkalten nimmt es seine ursprüngliche Farbe wieder an. — Bei dem Sieden des pyrophosphorsauren Natrons mit Quecksilberchlorid bildet sich Quecksilberoxychlorid von der Zusammensetzung Hg Cl, 4 HgO. — Das pyrophosphorsaure Uranoxyd ist frisch niedergeschlagen körnig; wird es auf einem Filter während einiger Tage sich selbst überlassen, so wird es durchsichtig, sehr brüchig und zeigt einen muschligen Bruch. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei dem pyrophosphorsauren Nickeloxydul.

Metaphosphorsaure Salze. — Werden die metaphosphorsauren Salze mit Wasser auf 280° erhitzt, so zerfallen sie zu dreibasisch-phosphorsauren Salzen, sauren phosphorsauren Salzen und freier Phosphorsäure:

$$6(PO_5, RO)+12HO=PO_5, 3RO+3(PO_5, RO, 2HO)+2(PO_5, 3HO).$$

Im Falle die sauren phosphorsauren Salze bei 280° nicht bestehen können, zerfallen die metaphosphorsauren Salze zu dreibasisch-phosphorsauren Salzen und freier Phosphorsäure; dieses findet bei dem metaphosphorsauren Kalk statt:

$$6\,(PO_5,\ CaO) + 12\,HO = 2\,(PO_5,\ 3\,CaO) + 4\,(PO_5,\ 3\,HO).$$

Jodcyan und Bromcyan. — Pelouze hatte gefunden, dafs der Cyanwasserstoff sich in Wasser zu ameisensaurem Ammoniak zersetzt. Da das Jodcyan und das Bromcyan als Cyanwasserstoff betrachtet werden können, in welchem der Wasserstoff durch Jod oder Brom ersetzt ist, so wollte ich wissen, welche Einwirkung das Wasser auf die ersteren Verbindungen ausübt.

Unter der Einwirkung des Wassers bei 280° zerfallen diese Verbindungen zu Kohlensäure und zu jodwasserstoffsaurem oder bromwasserstoffsaurem Ammoniak:

$$C_2\,Br\,N + 4\,HO = 2\,CO_2 + Br\,H,\,NH_3,$$
$$C_2\,J\,N + 4\,HO = 2\,CO_2 + J\,H,\,NH_3.$$

Diese Producte müssen indessen durch eine secundäre Zersetzung entstehen, denn zuerst müfste sich ein jod- oder bromhaltiges Substitutionsproduct des ameisensauren Ammoniaks bilden. Da aber die Jodameisensäure oder Bromameisensäure nicht bestehen kann, ohne sich zu Kohlensäure und Jodwasserstoff oder Bromwasserstoff zu zersetzen, so begreift sich das Endresultat der Einwirkung leicht.

Cyanmetalle. — Cyansilber und Cyanquecksilber zerfallen, in verschlossenen Röhren auf 280° erhitzt, zu kohlensaurem Ammoniak und metallischem Silber oder Quecksilber; das Silber ist manchmal sehr deutlich krystallisirt.

Die andern Cyanmetalle werden zersetzt zu ameisensaurem und kohlensaurem Ammoniak und zu Metalloxyd.

Ferrocyankalium und Ferridcyankalium zersetzen sich vollständig zu ameisensaurem Kali, kohlensaurem Ammoniak und oxydirtem Eisen.

Schwefelcyanmetalle. — Schwefelcyankalium, mit Wasser auf 280° erhitzt, zersetzt sich zu zweifach-kohlensaurem Kali und zu Schwefelammonium-Schwefelwasserstoff.

$$C_2\,N\,K\,S_2 + 6\,HO = KO,\,HO,\,2\,CO_2 + N\,H_3,\,2\,S\,H.$$

Organische Basen. — Ich habe nicht alle organische Basen unter dem angegebenen Gesichtspunkte untersucht. Aber nach einigen von mir angestellten Versuchen glaube ich schliefsen zu können, dafs die organischen Basen, mit Wasser auf 240 bis 260° erhitzt, die nämlichen flüchtigen Basen hervorbringen, wie bei dem Erhitzen mit Kali. So habe ich Metacetamin (Propylamin) aus Narcotin, und Chinolin aus

Chinin erhalten; das Chinolin wurde bekanntlich von Gerhardt durch Erhitzen von Chinin mit kaustischen Alkalien dargestellt.

Ueber die Einwirkung der Säuren, der Hitze und der Chlorverbindungen von Alkali- und Erdmetallen auf Terpentinöl, Terpentinölhydrat, Zucker und Alkohol;

von *M. Berthelot* *).

I. *Terpentinöl.*

Einwirkung von Säuren. — Die starken Mineralsäuren wirken im Allgemeinen schon in der Kälte auf das Terpentinöl ein. Die Schwefelsäure und die Phosphorsäure verwandeln es in eine isomere Substanz, welche Thatsache seit Deville's wichtigen Untersuchungen über die Bildung des Terebens und des Colophens wohlbekannt ist. Die Salpetersäure wirkt in einer eigenthümlichen Weise ein; sie bestimmt durch ihre blofse Gegenwart, dafs sich die Elemente des Wassers mit jenem Kohlenwasserstoff langsam verbinden. Nur die Chlorwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Terpentinöl, und es entsteht durch diese Verbindung der s. g. künstliche Kampher.

Diese seit längerer Zeit bekannten Fälle sind die einzigen, für welche man die Einwirkung von Säuren auf das Terpentinöl untersucht hat. Ich habe die Untersuchung dieses Gegenstands

*) Compt. rend. XXXIV, 799.

wieder aufgenommen, und aus meinen Beobachtungen ergeben sich folgende Resultate.

Bei 100° wandeln die schwachen Mineralsäuren (wie Borsäure), die organischen Säuren (wie Oxalsäure, Citronsäure, Essigsäure, Weinsäure) und das Chlorzink, welche Substanzen alle bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf das Terpentinöl sind, das letztere zu einer damit isomeren Substanz um. Diese Einwirkung kann übrigens der Art und der Intensität nach verschieden seyn, je nach der angewendeten Säure. Sie geht in der Art vor sich, dafs weder die angewendete Säure noch das Chlorzink in irgend einem Augenblick der Operation in dem Terpentinöl gelöst würde, und eben so wenig verbinden diese Substanzen sich mit einem Theil des Terpentinöls. Es finden hier reine Contactwirkungen statt, welche übrigens zu ihrer Vollendung einer Zeit von mehreren Stunden bedürfen, und in geschlossenen Gefäfsen vor sich gehen, welcher letztere Umstand für alle Einwirkungen gilt, die in diesem und dem folgenden Aufsatze besprochen werden.

Einwirkung der Hitze. — Bis gegen 240° schien mir keine andere Substanz auf das Terpentinöl Einwirkung auszuüben. Bei 240 bis 250° beginnt das für sich erhitzte Terpentinöl sich isomerisch umzuwandeln und verschiedene Transformationen zu erleiden, auf welche ich in einer späteren Mittheilung zurückkommen werde. Diese Umwandlung geht übrigens nur sehr langsam vor sich.

Einwirkung von Chlormetallen. — Auffallend beschleunigt und abgeändert wird diese Umwandlung durch die Dazwischenkunft verschiedener Substanzen. Namentlich Wasser, Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorammonium und Fluorcalcium, welche alle bei jeder Temperatur in Terpentinöl unlöslich sind, üben eine sehr deutlich ausgesprochene Einwirkung aus. Das Rotationsvermögen und das specifische Gewicht des Oels ändern sich innerhalb einiger Stunden, ohne dafs sich übrigens Gas ent-

wichelte oder neue Producte bildeten. Die beschleunigende Wirkung der Chlorverbindungen von Kalium, Natrium und Baryum ist nur sehr wenig merkbar.

Ueberrascht von diesen Erscheinungen, in welchen die Einwirkung gewisser Substanzen auf andere in ihre Gegenwart gebrachte sich mit so grofser Deutlichkeit zeigt, versuchte ich, ob die Einwirkung der Chlorverbindungen sich nicht noch weiter auf verschiedene Substanzen erstrecke, welche bis jetzt nur durch die Einwirkung von Säuren umgewandelt wurden.

II. *Terpentinölhydrat.*

Diese Substanz zerfällt bekanntlich in der Hitze unter Einwirkung der Säuren zu Wasser und Terpinol (C_{36} H_{16}, HO). Dieselbe Umwandlung geht bei Gegenwart von Chlorzink schon bei 100° vor sich; durch die Einwirkung der Wärme allein bei einer über 200° liegenden Temperatur; bei Gegenwart von Chlorcalcium, Chlorstrontium, Fluorcalcium oder Chlorammonium bei 160 bis 180°. Bei dieser Temperatur schienen mir Wasser, Chlorbaryum, Chlorkalium und Chlornatrium ohne Einwirkung zu seyn.

III. *Zucker.*

Der Zucker zeigt Erscheinungen ähnlicher Art, Erscheinungen, welche zwar meistens schon erkannt oder vermuthet, aber doch, wie ich glaube, noch nicht unter so bestimmten Umständen wirklich nachgewiesen worden sind. Der Zucker wird bekanntlich bei der Einwirkung verdünnter Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers zu Glucose (Krümelzucker). Durch concentrirte Säuren wird er geschwärzt und Wasser wird aus ihm ausgetrieben, und in letzterer Beziehung übt die Hitze eine ähnliche Einwirkung aus. Ebenso wird die Cellulose durch das Chlorzink gelöst und zu Glucose, und in noch

deutlicherer Weise der Zucker, wie dieses Barreswil neuerlich beobachtet hat.

Die Chlormetalle, welche sich hinsichtlich der Umwandlung des Terpentinöls wirksam zeigen, verhalten sich in gleicher Weise gegen den Zucker. Die Chlorverbindungen der Erdmetalle verwandeln ihn bei 100° innerhalb einiger Stunden in Glucose. Mit Chlorcalcium und namentlich mit Chlorammonium geht die Einwirkung rasch vor sich, bis zur Bräunung des Zuckers.

Damit diese Einwirkungen in verschlossenen Gefäfsen und bei 100° vor sich gehen, mufs eine Spur Wasser zugegen seyn. Schon das Wasser für sich wirkt unter diesen Umständen auf den Zucker ein, aber nur äufserst langsam. Es ist übrigens bekannt, wie sorgfältig Soubeiran die successiven Umwandlungen untersucht hat, welche der Zucker bei dem Sieden seiner wässerigen Lösung erleidet.

Fluorcalcium, Chlorkalium und Chlornatrium scheinen auf die Einwirkung des Wassers nicht beschleunigend einzuwirken.

IV. *Alkohol.*

Einwirkung von Säuren. — Bekannt ist die ätherificirende Einwirkung der Säuren und der Chlorverbindungen der schweren Metalle, bei welcher bald zusammengesetzte Aetherarten gebildet werden, bald eigentlich sogenannter Aether, bald gasförmige, flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe, die mit dem ölbildenden Gas isomer sind.

Einwirkung der Hitze. — Die Hitze scheint, allmälig bis zur Rothglühhitze gesteigert, ohne Einwirkung zu seyn. Die dann hervorgebrachte Zersetzung scheint gleich bei ihrem ersten Auftreten sehr verwickelter Art zu seyn; sie ist immer von der Bildung von ölbildendem Gase begleitet. Ich konnte die Zersetzung in verschlossenen Gefäfsen bewirken, ohne dafs

sich Kohle abschied; Aether liefs sich unter den Zersetzungsproducten nicht auffinden.

Einwirkungen von Chlorverbindungen. — Die Einwirkung der Chlorverbindungen geht schärfer vor sich. Schon Magnus versuchte, aber erfolglos, Alkohol durch die Einwirkung von Chlorcalcium bei 240° in Aether zu verwandeln. Ich war glücklicher. Absoluter Alkohol, in verschlossenem Gefäfse mit reinem krystallisirtem Chlorcalcium erhitzt, beginnt bei 300° Aether zu bilden; bei 360° giebt er Aether und ölbildendes Gas, und zwar ohne dafs das Chlorcalcium dabei zersetzt würde. Chlorstrontium wirkt ebenso, aber weniger kräftig.

Wasser, die Chlorverbindungen von Baryum und den Alkalimetallen, Jodkalium, Bromkalium, Fluorcalcium schienen mir, selbst bei 360°, ohne Einwirkung zu seyn.

V. *Holzgeist.*

Reiner Holzgeist verhält sich eben so. Für sich auf 360° erhitzt, trübt er sich schwach auf Zusatz von Wasser. Chlorcalcium entwickelt daraus über 250° gasförmigen Methyläther (hydrate de méthylène), über 300° bedingt es zugleich die Bildung ölartiger Flüssigkeiten, die ohne Zweifel Kohlenwasserstoffe sind.

Chlorcalcium wirkt bei 360° weder auf den Aether, noch auf eine wässerige Lösung des Methyläthers ein.

Bei diesen Versuchen wurde das ölbildende Gas nach einem sehr einfachen Verfahren nachgewiesen und bestimmt, das von Balard aufgefunden wurde, und welches hier zu veröffentlichen er mir erlaubte. Es besteht in der Anwendung des flüssigen Broms zur Absorption des ölbildenden Gases. Directe Versuche haben dargethan, dafs diese Absorption augenblicklich und bis auf ein Hunderttheil genau vor sich geht, selbst wenn Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sumpfgas

zugegen sind. Man operirt über Wasser, indem man das zu untersuchende Gas mit etwas Brom in einem verschlossenen Glasgefäfse schüttelt *).

Ueber die Bildung der Aethylbasen durch Chlorammonium;

von *Demselben* **).

Ich habe daran gedacht, das ölbildende Gas, wie es nach der in dem vorstehenden Aufsatz angegebenen Weise in einer neutralen Flüssigkeit bei hoher Temperatur im Entstehungszustand entwickelt wird, durch Chlorammonium absorbiren zu lassen und so die salzsauren Salze der Aethylbasen darzustellen.

Ich erhitzte das Chlorammonium zuerst mit der alkoholischen Lösung von Chlorcalcium, dann für sich mit absolutem Alkohol. Die Resultate, welche ich so erhielt, bestimmten mich, über die Einwirkung des Chlorammoniums auf Terpentinöl und Zucker die Versuche anzustellen, deren ich in dem vorstehenden Aufsatze erwähnt habe. Die Einwirkung des Chlorammoniums auf den Alkohol bietet zwei getrennte Klassen von Erscheinungen: einerseits Aetherbildung, andererseits Bildung von Aethylbasen.

*) Des Broms zur Absorption von Kohlenwasserstoffen $C_m H_m$ bedienten sich schon früher Reynolds (diese Annalen, LXXVII, 114) und A. W. Hofmann (daselbst, 161).

D. R.

**) Compt. rend. XXXIV, 802.

1) *Aetherbildung.* — Das Chlorammonium wirkt auf den Alkohol in derselben Weise ein, wie dies im vorhergehenden Aufsatz für das Chlorcalcium angegeben ist. Es bewirkt Aetherbildung schon bei 260°. Gegen 400° ist die Zersetzung des Alkohols beinahe vollständig; die Flüssigkeit in der Röhre trennt sich in zwei Schichten, eine wässerige und eine ätherische. Es bildet sich dabei nur wenig ölbildendes Gas. Diese Einwirkung wird noch schärfer und vollständiger über 360° durch Jodammonium hervorgebracht.

2) *Bildung von Aethylbasen.* — In der wässerigen Schichte, über welcher der Aether schwimmt, ist ein Gemenge der salzsauren (oder jodwasserstoffsauren) Salze der Aethylbasen aufgelöst. Unter diesen Producten herrscht das Aethylamin vor. Diese Thatsachen, welche durch die Reactionen des erhaltenen Salzes angedeutet wurden, fanden durch die Analyse des Platindoppelsalzes Bestätigung; alle Elemente, mit Ausnahme des Chlors, wurden quantitativ bestimmt.

Die Bildung von Aether scheint der Vereinigung von Kohlenwasserstoff mit dem Ammoniaksalz vorauszugehen. Auch glaubte ich, den Aether für sich mit Jodammonium erhitzen zu müssen; die auf 400° erhitzte Flüssigkeit trennte sich in zwei Schichten, eine aus reinem Aether und eine aus wässeriger Lösung der jodwasserstoffsauren Salze der Aethylbasen bestehende. Die Bildung von ölbildendem Gase ist hierbei kaum wahrnehmbar. Die Bildung von Wasser auf Kosten des Aethers, ohne dafs Kohlenwasserstoff im flüssigen oder gasförmigen Zustande frei würde, stimmt damit überein, dafs die Elemente des Kohlenwasserstoffs mit dem Jodammonium in Verbindung treten. In diesem speciellen Falle hatte ich Anzeichen von der Gegenwart der vierten Hofmann'schen Base *) unter den erhaltenen Producten.

*) Des Teträthylammoniums. D. R.

Freies ölbildendes Gas, in verschlossenem Gefäfse mit Jodammonium erhitzt, wird in keiner Weise absorbirt.

Ich habe auch mit reinem Holzgeist und Chlorammonium den Methyläther, ölige Flüssigkeiten und die salzsauren Salze der Methylbasen dargestellt, letztere bei Temperaturen von 300° an. Das erhaltene Platindoppelsalz scheint — nach der vollständigen Analyse, die ich damit ausgeführt habe — diese Basen bis mindestens zur dritten in sich einzuschliefsen.

Hier geht die Bildung der Basen der Aetherbildung voraus, und sie scheint bei Anwendung von Jodammonium schon bei 100° zu beginnen, wenn auch bei dieser Temperatur fast unmerklich und aufserordentlich langsam.

Die Thatsachen, welche ich hier dargelegt habe, stellen sich, wie ich glaube, in einfacherer Weise dar, wenn man sie nach der älteren Dumas'schen Kohlenwasserstofftheorie betrachtet, als nach der Aethyltheorie. Vielleicht mufs man in der Theorie der Aethylverbindungen den zweifachen Character zugeben, welchen bereits die der Ammoniaksalze bietet. Ammonium und Ammoniak, Aethyl und Kohlenwasserstoff $C_4 H_4$, dieses sind die beiden Gesichtspunkte, unter welchen man die Constitution dieser beider Reihen betrachten kann, deren Analogie alle Theorien begriffen haben.

Welches ist das gemeinsame Band, das die hier dargelegten Thatsachen zusammenfafst? Alle scheinen mir auf einer Contactwirkung (bekanntlich der Grundbedingung aller chemischen Actionen, D. R.) zu beruhen, einer Wirkungsweise, welche oft selbst ohne die virtuelle Dazwischenkunft einer Verbindung stattfindet und übrigens den durch Mitscherlich entwickelten Ideen ganz entsprechend ist. Unter dem Einflufs jener Substanzen, der Säuren und der Chlormetalle, verändert sich das Molecul, wird zu dem einer isomeren Substanz, wenn ich dies für alle oben angeführten Fälle sagen darf, und das neugebildete Molecul ist fähig, in

Beziehung auf seine eigene Constitution und Stabilität *), oder gegenüber den Körpern, in deren Gegenwart es entstand, neue Fähigkeiten und Affinitäten zu zeigen.

Ueber wasserfreie organische Säuren;

von *Ch. Gerhardt.*

(Briefliche Mittheilung.)

III. **)

In dem weiteren Verfolg der früher mitgetheilten Untersuchungen habe ich ein sehr schätzbares chemisches Agens benutzen gelernt, welches bisher in Untersuchungen der organischen Chemie noch nicht angewendet wurde, das aber gewifs für die Darstellung sehr vieler Chlorverbindungen, welche zur Bereitung wasserfreier Säuren nothwendig sind, sich sehr vortheilhaft erweisen wird. Es ist dies das Phosphoroxychlorid $PO\,Cl_3$ ***); diese Flüssigkeit bringt mit vielen Salzen Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft hervor, ebenso lebhaft wie mit Wasser. Vermittelst dieses Reagens habe ich unter andern die aus der Essigsäure sich ableitende Chlorverbindung

$$C_2\,H_3\,O\,Cl$$

*) Vielleicht läfst sich die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxydes bei Gegenwart gewisser Substanzen als gleichfalls zu dieser Klasse von Erscheinungen gehörig betrachten.

**) Die früheren Mittheilungen vergl. in diesem Annalen, LXXXII, 127, über die auch in obiger gebrauchte Schreibweise daselbst, 128. D. R.

***) Nach der gewöhnlicheren Schreibweise PO_3Cl_3, vergl. diese Annalen, LXIV, 246. D. R.

isolirt, eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, welche bei 56° siedet, an feuchter Luft schwach raucht, und welche durch Wasser sofort zu Essigsäure und Salzsäure zersetzt wird. Mittelst dieser neuen Chlorverbindung habe ich andere Derivate der Essigsäure durch doppelte Zersetzung dargestellt.

Ich erhalte das *Essigsäure-Benzoat* oder *Benzoësäure-Acetat* (benzoate acétique ou acétate benzoique), indem ich die eben erwähnte Chlorverbindung $C_2 H_3 O Cl$ mit getrocknetem benzoësaurem Natron $C_7 H_5 O_2 Na$ zusammenbringe. Die Einwirkung geht sehr lebhaft vor sich, und ohne dafs erwärmt zu werden brauchte. Das dickflüssige Einwirkungsproduct giebt nach dem Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron ein farbloses Oel, welches schwerer als Wasser ist, gegen Reagenspapier sich neutral erweist und angenehm nach spanischem Weine riecht. Diese ölartige Verbindung läfst sich von Wasser und anderen Verunreinigungen leicht in der Art befreien, indem man sie mit alkoholfreiem Aether schüttelt, und dann den Aether durch gelinde Erwärmung verjagt. Bei der Analyse ergab diese Verbindung die Zusammensetzung :

$$C_9 H_8 O_3 = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix}\right\} O.$$

Durch die Einwirkung von siedendem Wasser wird diese Verbindung sauer reagirend; doch tritt die vollständige Zersetzung nur sehr langsam ein, und es bedarf, wie bei der Zersetzung der Aetherarten, der Mithülfe der Alkalien. Der Destillation unterworfen zerfällt das Essigsäure-Benzoat gegen 150° zu wasserfreier Essigsäure (Essigsäure-Acetat) und wasserfreier Benzoësäure (Benzoësäure-Benzoat); es findet hierbei offenbar Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft zwischen je zwei Moleculen statt :

$$\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix}\right\} O.$$

Diese Zersetzung giebt vollkommene Aufklärung über die in meiner letzten Mittheilung besprochene Bildungsweise der wasserfreien Essigsäure (aus Chlorbenzoyl und essigsaurem Kali).

Das *Essigsäure-Cuminat* oder *Cuminsäure-Acetat* (cuminate acétique ou acétate cuminique) erhält man wie das vorhergehende Anhydrid. Frisch bereitet ist auch diese Verbindung ein riechendes Oel, welches in einem verschlossenen Gefäfse lange Zeit seine Flüssigkeit behält; aber wenn es nur einige Augenblicke mit der Luft in Berührung ist, so genügt dieses, die Verbindung zum Krystallisiren zu bringen, und man sieht alsdann in derselben prächtige Nadeln sich bilden, welche zuletzt die Flüssigkeit so verdicken, dafs diese das Ansehen und die Consistenz von festgewordenem Olivenöl erhält. Die Analyse ergab, dafs diese Veränderung im äufseren Zustand nicht mit einer Veränderung in der Zusammensetzung zusammenhängt; diese letztere ist :

$$C_{12}\,H_{14}\,O_3 = \left.\begin{matrix} C_2\ H_3\ O \\ C_{10}\ H_{11}\ O \end{matrix}\right\} O.$$

Es ist mir auch gelungen, das *Benzoësäure-Cinnamat* oder *Zimmtsäure-Benzoat* im reinen Zustande darzustellen; die Verbindung ist ein schweres Oel, fast geruchlos, und hat die Zusammensetzung :

$$C_{16}\,H_{12}\,O_3 = \left.\begin{matrix} C_7\ H_5\ O \\ C_9\ H_7\ O \end{matrix}\right\} O.$$

Ferner habe ich das *Benzoësäure-Cuminat* oder *Cuminsäure-Benzoat* dargestellt, ein dem vorhergehenden ähnliches schweres Oel, dessen Zusammensetzung ist :

$$C_{17}\,H_{16}\,O_3 = \left.\begin{matrix} C_7\ H_5\ O \\ C_{10}\ H_{11}\ O \end{matrix}\right\} O.$$

Die *wasserfreie Cuminsäure* endlich oder das *Cuminsäure-Cuminat* erhält man auf dieselbe Weise, als eine schwere, einem fetten Oele ähnliche Flüssigkeit von nur sehr schwachem

Geruch. Auch diese Verbindung wird zuletzt krystallinisch, aber die ölartige und die krystallinische Verbindung haben dieselbe Zusammensetzung :

$$C_{20}H_{22}O_3 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}O.$$

Ich setze eben diese Untersuchungen mit der Buttersäure, der Valeriansäure und der Nitrobenzoësäure fort, und ich hoffe über die Resultate bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Schliefslich möchte ich eine sehr bemerkenswerthe Analogie hervorheben, welche zwischen gewissen organischen Verbindungen, die dem Wasser als Typus vergleichbar sind, und gewissen andern, die ich dem Wasserstoff als Typus vergleiche, bestehen. Diese Analogie dürfte aus folgender Zusammenstellung hervorgehen :

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	Freier Wasserstoff	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	Wasser
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$	Aethylwasserstoff, dem Sumpfgas homolog	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	Alkohol
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$	Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	Aether
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$	Aldehyd	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	Essigsäure
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$	Acetyl *) (unbekannt)	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	Wasserfreie Essigsäure
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$	Aceton.	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$	Essigsaures Methyloxyd.

Diese Zusammenstellung erlaubt vorauszusagen, dafs man das Acetyl und überhaupt die sauerstoffhaltigen Gruppen, welche

*) Unter *Acetyl* $C_4H_6O_2$ (was dem in gewöhnlicherer Schreibweise durch die Formel $C_8H_6O_4$ oder $C_4H_3O_2$ ausgedrückten Atomverhältnifs entspricht) versteht Gerhardt eine Verbindung, welche im Vergleich zu der Essigsäure dieselbe Zusammensetzungsdifferenz zeigt, wie das Benzoyl im Vergleich zu der Benzoësäure.
D. R.

sich wie Wasserstoff verhalten (die *sauerstoffhaltigen organischen Radicale*) erhalten wird, indem man entsprechende Chlorverbindungen auf Verbindungen einwirken läfst, welche aus einem Aldehyd durch Vertretung von 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Metall entstehen (z. B. die oben besprochene Chlorverbindung $C_2 H_3 O Cl$ auf die Verbindung $[C_2 H_3 O] K$), und dafs man ebenso die *Acetone* (welche die Aetherarten der Aldehyde sind) erhalten wird, indem man die durch die Salzsäure gebildeten Aetherarten auf jene von den Aldehyden sich ableitende Verbindungen einwirken läfst. Die in letzterer Zeit in dieser Beziehung von Chancel veröffentlichten Versuche und theoretischen Entwickelungen scheinen mir in dieser Frage völlig entscheidend zu seyn.

Ueber das Vorkommen des Trimethylamins in der Häringslake.

(Aus einem Briefe von Dr. *Hofmann* an *J. L.*)

Gelegentlich einiger Bemerkungen über die Ammoniake der Methylreihe*) habe ich angedeutet, dafs die von Wertheim unter dem Namen Oenylamin oder Propylamin beschriebene Base möglicher Weise nichts anders als Trimethylamin seyn könne.

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_6 H_7 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N = C_6 H_9 N.$$

Die interessante, gleichfalls von Wertheim gemachte Beobachtung, dafs dieser Körper in nicht unbeträchtlicher Menge in der Häringslake enthalten ist, gab Veranlassung, diese

*) Diese Annalen, LXXIX, 29.

Frage einer experimentalen Prüfung zu unterwerfen. Auf meinen Wunsch hat sich Herr Henry Winkles mit diesem Gegenstande beschäftigt. Aus seinen Versuchen, welche derselbe demnächst ausführlich beschreiben wird, ergiebt sich, dafs der Hauptbestandtheil eines Gemenges verschiedener Basen, welche in der Häringslake enthalten sind, in der That *Trimethylamin* ist. Die Base wurde sowohl durch Vergleichung mit dem synthetisch erhaltenen Trimethylamin, dessen Studium mich eben beschäftigt, als auch durch ihr Verhalten zu Jodmethyl identificirt. Mit letzterem erstarrt es augenblicklich zu einer Krystallmasse von Tetramethylammoniumjodid.

Nach diesen Versuchen wird es zweifelhaft, ob das wahre *Propylamin* wirklich jemals dargestellt worden ist. Es leuchtet ferner die Nothwendigkeit ein, durch Versuche darzuthun, in wie weit das Petinin zu dem Namen Butylamin berechtigt ist, welchen ihm die Chemiker in den letzten Jahren mehrfach octroyirt haben. Die Untersuchung des Verhaltens gegen Jodmethyl oder Jodäthyl wird diese Frage ohne Schwierigkeit lösen.

London, 20. Juni 1852.

Ueber die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Nitrozimmtsäure;

von *L. Chiozza* *).

E. Kopp **) giebt in seiner Arbeit über den Tolubalsam und die von diesem sich ableitenden Körper an, dafs sich bei Behandlung der Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium eine in

*) Compt. rend. XXXIV, 598.

**) Diese Annalen LXIV, 372. D. R.

Warzen krystallisirende organische Base und ein gelbliches Harz bilden. Da ich in Gerhardt's Laboratorium einige Versuche über die von der Zimmtsäure sich ableitenden Nitroverbindungen ausführte — hauptsächlich in der Absicht, Chancel's schöne Arbeit über das Nitrobenzamid mit dem Nitrocinnamid zu wiederholen —, wurde ich sofort dazu geführt, die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Nitrozimmtsäure zu untersuchen. Die Resultate, zu welchen ich gelangte, weichen von den durch E. Kopp erhaltenen ab. Ich mufs indefs sogleich bemerken, dafs ich der Untersuchung des letztern keineswegs einen Widerspruch entgegen stellen will; dieser Chemiker arbeitete mit einer alkoholischen Lösung der Nitrozimmtsäure, und man weifs, dafs die Wirkung des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelammoniums oft sehr verschieden ausfällt, wenn man diese Agentien auf alkoholische Lösungen von Nitroverbindungen, anstatt auf wässerige Lösungen, einwirken läfst.

Löst man die Nitrozimmtsäure in Schwefelammonium und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, so entsteht nach einigen Minuten eine reichliche Ausscheidung von Schwefel. Die Reduction ist vollständig, wenn man eine hinreichende Menge Schwefelammonium anwendet; versetzt man das Product mit schwach überschüssiger Salzsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, welche durch ein in der überschüssigen Salzsäure gelöst bleibendes Harz stark gefärbt ist. Wird diese Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat bei gelinder Wärme eingedampft, so bilden sich nach einiger Zeit kleine braune Krystalle, welche mit vielem Harz verunreinigt sind.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, zeigt sich diese neue Substanz in Form schöner Nadeln von vollkommen weifser Farbe und seideartigem Ansehen. Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate;

I. 0,252 Grm. Substanz gaben 0,690 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.

II. 0,333 Grm. Substanz gaben 0,912 Grm. Kohlensäure und 0,155 Grm. Wasser.

III. 0,178 Grm. Substanz gaben 15,5 Cubikcentimeter Stickgas bei 15° und 746^{mm} Barometerstand.

Dieses giebt auf 100 berechnet :

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	74,6	74,6	—	74,5
Wasserstoff	5,0	5,1	—	4,9
Stickstoff	—	—	10,0	9,9
Sauerstoff	—	—	—	10,7
				100,0.

Diese Analysen stimmen vollkommen mit der Formel C_{18} H_7 NO_2. Da nun die Nitrozimmtsäure C_{18} H_7 NO_8 ist, so beruhte die Bildung der neuen Substanz, welche man *Carbostyril* nennen könnte, auf einer einfachen Desoxydation jener Nitrosäure. Es ist indessen wahrscheinlich, dafs der Vorgang verwickelter ist, und dafs sich zuerst eine Säure C_{18} H_9 NO_4 bildet, aus welcher durch Elimination von 2 Atomen Wasser das Carbostyril entsteht.

Dieses besitzt weder den Character einer Säure noch den einer Basis. Es ist ziemlich löslich in siedendem Wasser, aus welcher Lösung es sich bei dem Erkalten fast vollständig wieder ausscheidet. Alkohol und Aether lösen es mit Leichtigkeit auf. Salzsäure löst es etwas leichter als reines Wasser; bei dem Erkalten einer siedenden salzsauren Lösung erhält man es in seideartigen Krystallen, welche um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirt sind und keine Salzsäure enthalten.

Es ist unlöslich in Ammoniak, während es sich in concentrirter Kaliflüssigkeit leicht und ohne Zersetzung auflöst. Wenn man es während einiger Zeit mit gewöhnlicher Schwefelsäure erhitzt, wird es nicht verändert, und Ammoniak fällt es krystallinisch.

Läfst man es mit Silberoxyd sieden, so bildet es mit diesem eine Verbindung, welche in siedendem Wasser unlöslich ist und aus welcher es durch Säuren mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder abgeschieden wird.

Bei dem Erhitzen schmilzt das Carbostyril zu einem farblosen Oel, welches bei dem Erkalten zu einer Masse strahliger Krystalle gesteht. Bei andauernder Einwirkung der Hitze sublimirt es ohne Zersetzung zu glänzenden Nadeln.

Erhitzt man es in einer am einen Ende zugeschmolzenen Röhre mit einigen Stücken Kali, so entwickelt es kein Ammoniak, aber an den Wandungen der Röhre verdichten sich ölartige Tröpfchen. Dieses Zersetzungsproduct scheint eine flüchtige, dem Anilin ähnliche Base zu seyn, welchem letzterem es auch dem Geruch nach gleicht.

Nach diesem Verhalten läfst sich das Carbostyril betrachten als das Nitryl einer Säure, die der Carbanilsäure ähnlich ist und in welcher an der Stelle des Anilins Styrilin enthalten wäre, d. i. die Base, welche man durch Reduction des Nitrostyrols erhalten mufs.

Nach dieser Betrachtungsweise würde das Carbostyril dem Carbanil entsprechen:

$$\underbrace{C_{14}\,H_7\,NO_4}_{\text{Carbanilsäure.}} - 2\,HO = \underbrace{C_{14}\,H_5\,NO_2}_{\text{Carbanil.}}$$

$$\underbrace{C_{18}\,H_9\,NO_4}_{} - 2\,HO = \underbrace{C_{18}\,H_7\,NO_2}_{\text{Carbostyril.}}$$

Ich hoffe, dafs eine weitere Untersuchung der Base, welche sich bei der Einwirkung des Kalis auf Carbostyril bildet, die so eben über die Natur des letztern Körpers aufgestellte Betrachtungsweise rechtfertigen wird.

Ausgegeben den 14. Juli 1852.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXIII. Bandes zweites Heft.

Ueber das Jalappaharz;

von *Wilhelm Mayer.*

Unter dem Namen der knolligen Jalappawurzel kommen seit langer Zeit die Rhizome von Convolvulus Schiedeanus Zucc. im Handel vor und sind ein geschätztes Arzneimittel. Sie enthalten als wirksamen Bestandtheil ein Harz, das bereits zu wiederholten Malen der chemischen Untersuchung unterworfen wurde.

Cadet de Gassicourt*), Trommsdorf**), Göbel***), Buchner und Herberger †), in neuerer Zeit Kayser ††) und zuletzt Sandrock †††) beschäftigten sich mit diesem Gegenstand.

Johnston *) hat, wie Kayser zeigte, das Harz der Rhizome von Convolvulus orizabensis Pell. untersucht.

*) Journ. de Pharmac. T. III.
**) Trommsdorff's neues Journ. der Pharm. XXV, 193.
***) Buchner's Repert. [1] XI, 83.
†) Buchner's Repert. [1] XXXVII, 203.
††) Annal. der Chem. u. Pharm. LI, 81.
†††) Archiv der Pharm. [2] LXIV, 160.
*) L. and E. Phil. Mag. XVII, p. 283.

Buchner und Herberger glaubten gefunden zu haben, dafs das Jalappaharz aus einem basischen Antheil, dem Jalapin, und einer Harzsäure bestehe. Die basische Natur des Jalapins hielten sie für bewiesen durch seine Auflöslichkeit in Säuren.

Kayser erschöpfte das Jalappaharz mit Aether und fand, dafs der in Aether unlösliche Theil eine complexe Verbindung sey nach der Formel $C^{42} H^{35} O^{20}$ zusammengesetzt. Er zeigte, dafs dieses Harz, identisch mit dem obenerwähnten Jalapin, durch Behandeln mit Basen in eine in Wasser lösliche Säure übergeht; er stellte Verbindungen dieser Säure mit Basen dar, und fand ihre Zusammensetzung nach der Formel $C^{42} H^{35} O^{20} + HO$. Er fand ferner, dafs sowohl diese Säure, die er Hydrorhodeoretin nennt, als auch das ursprüngliche Harz, das Rhodeoretin, durch Behandeln mit Salzsäure in Zucker und einen andern Körper von *neutralen* Eigenschaften zerfällt, *der weder von concentrirter Kalilauge, noch von concentrirter Schwefelsäure angegriffen wird*. Er nennt diesen Körper Rhodeoretinol.

Sandrock hat bei seiner Untersuchung Resultate erhalten, die von denen Kayser's wesentlich abweichen. Er fand, dafs der in Aether unlösliche Theil des Harzes, das Rhodeoretin, aus zwei verschiedenen Harzen bestehe, von denen das eine — Alphaharz — aus weingeistiger Lösung durch essigsaures Blei, gleichfalls in Weingeist gelöst, gefällt werde, das andere — Betaharz — dagegen nicht. Die beiden Harze gehen beim Kochen mit Alkalien in lösliche Säuren über, von denen die eine — Ipomsäure — aus dem neutralen Kalisalz durch Bleiessig gefällt wird, die andere — Jalappasäure — nicht. Alpha- und Betaharz seyen Kayser's Rhodeoretin, Betaharz Buchner und Herberger's Jalapin, die Ipomsäure Kayser's Hydrorhodeoretin.

Das durch Weingeist aus den Rhizomen von Convolvulus Schiedeanus ausgezogene und durch Behandeln mit Wasser und Thierkohle etwas entfärbte Harz ist, wie bereits Cadet de

Gassicourt fand, zum Theil in Aether löslich, zum Theil nicht. Die Ausbeute an diesem Harze beträgt ungefähr 10 bis 15 pC. vom Gewicht der angewendeten Wurzel. Dem in Aether unlöslichen Theile dieses Gemenges ist nachfolgende Untersuchung gewidmet*). Ich werde am Schlufs derselben auf die abweichenden Resultate von Kayser und Sandrock zurückkommen.

Rhodeoretin.

Die Jalappawurzel wurde so lange mit kochendem Wasser behandelt, bis das Wasser vollkommen farblos ablief. Dann wurde sie getrocknet, gröblich gepulvert und dreimal mit dem doppelten Gewicht von 90 pC. Weingeist ausgezogen. Die drei Auszüge wurden vereinigt, mit Wasser versetzt bis eben Trübung eintrat und nun zweimal mit Knochenkohle, die besser entfärbend wirkte, wie Blutkohle, kochend behandelt. Das Filtrat hatte eine sehr schwach gelbliche Farbe. Der Weingeist wurde abgezogen. Es blieb ein gelblich gefärbtes, sprödes Harz zurück. Dieses wurde gepulvert, vier- bis fünfmal mit Aether geschüttelt und digerirt, dann dreimal in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und durch Aether gefällt.

Das mehrmalige Fällen durch Aether ist, obgleich unangenehm wegen der grofsen Menge von Aether, die dazu verbraucht wird, durchaus nothwendig, weil dem Rhodeoretin geringe Mengen von dem in Aether löslichen Harze sehr hartnäckig anhängen, die sich nur auf diese Weise entfernen lassen. Das aufser Acht lassen dieses Umstandes, ist, wie ich zeigen werde, der Grund, warum Kayser den Kohlenstoffgehalt des Rhodeoretins beinahe um ein und ein halbes Procent zu hoch fand.

---

*) Sie ist im Laboratorium des Hrn. Prof. v. Liebig zu Giefsen ausgeführt worden.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Rhodeoretin hat folgende Eigenschaften :

Bei 100° getrocknet spröde, vom Ansehen des feinsten arabischen Gummi's; gepulvert vollkommen weifs; in dünnen Schichten durchsichtig, farblos. Bei geringem Wassergehalte schon unter 100° weich und ausziehbar zu dünnen Fäden vom schönsten Perlmutterglanze. Erweicht bei 141°; bei 150° schmelzend zu einer gelblich gefärbten, klaren Flüssigkeit; über 155° erhitzt beginnt Zersetzung. Geruchlos, geschmacklos. In Weingeist gelöst von schwach sauer Reaction.

Das Rhodeoretin scheint der wirksame Bestandtheil der Jalappawurzel zu seyn *); 3 bis 4 Gran brachten mehrmaliges, starkes Purgiren hervor.

Das Rhodeoretin verbrennt sehr schwer, und ohne zu den besten Sauerstoffquellen meine Zuflucht zu nehmen, war es unmöglich übereinstimmende Zahlen für den Kohlenstoff zu bekommen; selbst chromsaures Blei lieferte diese nicht. Die Substanz wurde defshalb mit einem Gemisch aus 9 Theilen chromsaurem Blei und einem Theil saurem chromsaurem Kali verbrannt, der vordere Theil der Röhre jedoch blofs mit chromsaurem Blei beschickt. Die Verbrennung ging auf diese Weise sehr leicht und vollkommen von Statten.

Bei 100° in der Liebig'schen Röhre getrocknet gaben :

1)	0,5382	Grm.	Substanz	1,0857	CO^2	und	0,3832 HO.
2)	0,4188	„	„	0,8379	CO^2	„	0,3044 HO.
3)	0,3966	„	„	0,7932	CO^2	„	0,2821 HO.
4)	0,2952	„	„	0,5906	CO^2	„	0,2099 HO **).

*) Schlofsberger ist nicht dieser Meinung; dessen org. Chemie, 2. Aufl., S. 280.

**) Nr. 1 einmal aus Alkohol durch Aether gefällt, Nr. 2 und 3 zweimal aus Alkohol durch Aether gefällt, Nr. 4 dreimal durch Aether gefällt.

	berechnet	gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	54,75	55,01	54,56	54,53	54,57
H	7,73	7,89	8,07	7,89	7,89
O	37,52	37,10	37,37	37,58	37,54.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel :

$C^{72} H^{60} O^{30} + aq.$

Bei der Verbrennung von Rhodeoretin, das nicht durch Aether gefällt war, wurden 56,76 C und 8,16 H erhalten.

Kayser berechnete für das Rhodeoretin die Formel :

$C^{42} H^{35} O^{20}$; er fand :

	berechnet	gefunden	
C	56,37	56,06	55,87
H	7,84	7,94	7,89
O	35,79	36,00	36,24.

Bei 150° geschmolzenes, dreimal durch Aether gefälltes Harz gab bei der Verbrennung auf dieselbe Weise :

1) 0,5120 Grm. Substanz 1,0284 CO^2 und 0,3710 HO.
2) 0,3521 „ „ 0,7128 CO^2 „ 0,2540 HO.

	berechnet	gefunden	
		1.	2.
C	55,38	54,86	55,21
H	7,69	8,04	8,00
O	36,93	37,10	36,79.

Diese Resultate zeigen, dafs das Rhodeoretin beim Schmelzen ein Atom Wasser verliert, denn sie stimmen mit der Formel :

$C^{72} H^{60} O^{30}$.

Ich würde nicht wagen, mich für eine Formel von so hohem Atomgewicht mit Bestimmtheit auszusprechen, wenn sie nicht unterstützt würde durch die Verbindungen der in in Wasser löslichen Modification des Harzes und namentlich durch ihre Zersetzungsproducte.

Das Rhodeoretin ist sehr wenig in Wasser löslich, in Weingeist und Alkohol in allen Verhältnissen; unlöslich in Aether. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser weifsflockig gefällt, ebenso durch Aether. Das Rhodeoretin ist löslich in Kali, Natron, Ammoniak und in Barytwasser in der Kälte, schneller beim Erwärmen. Aus diesen Lösungen wird es durch Säuren nicht wieder abgeschieden, es ist in Wasser löslich geworden. In kohlensaurem Natron und Kali ist es in der Kälte wenig löslich, leichter beim Kochen.

Essigsäure löst das Harz leicht auf; verdünnte Salpetersäure löst es in der Kälte sehr langsam, in der Wärme rascher, unter Zersetzung auf; mit concentrirter Salpetersäure tritt sogleich eine sehr lebhafte Reaction unter bedeutender Stickoxyd- und Wärmeentwickelung ein. Mit concentrirter Schwefelsäure wird es nach 10 bis 15 Minuten schön amaranthroth gefärbt, indem es sich löst. Die Farbe verschwindet im Lauf einiger Stunden und die Masse färbt sich braun. Wird während der rothen Färbung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein bräunlich gefärbter ölartiger Körper von angenehmem Geruch ab, der dem von verdünntem Rautenöl oder auch dem frischer Pflaumen gleicht; die Flüssigkeit enthält dann Zucker.

Auf Platinblech erhitzt schmilzt das Harz, bräunt sich und verbrennt mit heller, rufsender Flamme unter Entwickelung eines eigenthümlich brenzlichen Geruches, der an Karamel erinnert, und unter Zurücklassung von Glanzkohle.

Rhodeoretinsäure.

Ich habe bereits erwähnt, dafs das Harz durch Behandeln mit starken Basen in einen in Wasser löslichen Körper verwandelt wird. Diese Umwandlung ist bedingt durch die Aufnahme von 3 Aequivalent Wasser.

Kayser hat, um die mit der Base verbundene Säure abzuscheiden, die Ammoniakverbindung mit Bleiessig gefällt und die Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Ich habe einen etwas anderen Weg eingeschlagen, weil das essigsaure Ammoniak sehr schwer aus der flockigen, voluminösen Fällung auszuwaschen ist, und diese Operation immer einen bedeutenden Verlust an Harz mit sich bringt.

Hundert Gramm gereinigtes Harz wurden in ein Pfund Barytwasser eingetragen und unter öfterem Bewegen bis zum Kochen erhitzt. Das Harz löste sich rasch und vollkommen. Aus der erkalteten Lösung wurde mit Schwefelsäure der Baryt gefällt, so, dafs ein möglichst kleiner Ueberschufs von Schwefelsäure vorhanden war. Zur Entfernung dieser geringen Menge von Schwefelsäure wurde in die Flüssigkeit, ohne sie vorher zu filtriren, aufgeschlämmtes kohlensaures Blei eingetragen, damit geschüttelt und abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff das Blei entfernt, was durch die Rhodeoretinsäure aufgenommen worden war. Die farblose Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Die Rhodeoretinsäure hat ganz das Aussehen des Rhodeoretins, nur ist sie sehr hygroscopisch. Bei 100° sintert sie etwas zusammen, erweicht über 100° und schmilzt zwischen 100 und 120°. Ueber 120° erhitzt tritt Zersetzung ein. Geruchlos; in Wasser gelöst von sehr schwach quittenartigem Geruch; von stark saurer Reaction. Die Säure, so wie alle ihre Verbindungen, wurden wie das Rhodeoretin verbrannt.

1) 0,4897 Grm. Substanz gaben 0,9417 CO^2 und 0,3476 HO.
2) 0,5182 Grm. Substanz gaben 0,9994 CO^2 und 0,3745 HO.
3) 0,5234 Grm. Substanz gaben 1,0072 CO^2 und 0,3705 HO.

4) 0,3798 Grm. Substanz gaben 0,7366 CO^2 und 0,2675 HO *).

	berechnet	gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	52,94	52,44	52,61	52,48	52,89
H	7,84	7,93	8,04	7,87	7,82
O	39,22	39,63	39,35	39,65	39,29.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel :

$$C^{72}\ H^{62}\ O^{38} + 2\ HO.$$

Die Rhodeoretinsäure ist in Wasser und Weingeist in jedem Verhältnifs löslich, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung weder der freien Säure, noch des neutralen Ammoniaksalzes, wird durch kein neutrales Metallsalz gefällt, auch nicht durch essigsaures Bleioxyd; basisch-essigsaures Bleioxyd bringt eine weifsflockige, sehr voluminöse Fällung hervor. Aus den kohlensauren Salzen der Alkalien und Erden treibt Rhodeoretinsäure, namentlich beim Kochen, die Kohlensäure aus; ebenso aus dem kohlensauren Bleioxyd. Wird überschüssiges kohlensaures Bleioxyd mit Rhodeoretinsäure gekocht, so enthält dieses, nach dem Auswaschen mit Wasser, keine organische Substanz mehr. Gegen Essigsäure, Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Rhodeoretinsäure gerade wie das Rhodeoretin; ebenso beim Erhitzen auf Platinblech.

Verbindungen der Rhodeoretinsäure mit Basen.

1. Rhodeoretinsaures Kali.

Wenn man Rhodeoretin in eine kochende Lösung von kohlens. Kali einträgt, so wird es allerdings, wie Kayser sagt, vollständig

*) Nr. 1 und 2 von derselben Darstellung sind bei 100°, Nr. 3 von einer andern Darstellung bei 120° getrocknet; Nr. 4 ist durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit Bleiessig, Zerlegen mit Schwefelwasserstoff etc. dargestellt und bei 100° getrocknet.

gelöst, aber aus dieser Lösung wird, wenn sie mit Rhodeoretin gesättigt ist, selbst nach halbstündigem Kochen, durch Zusatz von Wasser unverändertes Rhodeoretin abgeschieden. Das Harz ist durch Behandeln mit kohlensaurem Kali nicht, oder doch nur einem Theile nach in die lösliche Modification übergeführt worden. Darin liegt der Grund, warum Kayser zu wenig Kali in seinem Salze fand.

Ich stellte die Kaliverbindung so dar, dafs ich eine wässerige Lösung von Rhodeoretinsäure so genau wie möglich mit kohlensaurem Kali neutralisirte, zur Trockne abdampfte und mit Alkohol auszog.

Das Salz ist schwach gelb gefärbt, amorph. In Wasser gelöst von quittenartigem Geruch und bitterlichem Geschmack. Zwischen 100° und 110° schmelzend.

1) 1,0956 Grm. Substanz gaben 0,1322 KO + NO^5 *).
2) 1,0244 „ „ „ 0,1246 „ „
3) 0,5374 Grm. Substanz gaben 0,9950 CO^2 und 0,3660 HO.

	berechnet	gefunden		
		1.	2.	3.
C	50,57	—	—	50,48
H	7,37	—	—	7,55
KO	5,52	5,66	5,65	—
O	36,54	—	—	—

Dies entspricht der Formel :

$$C^{72}\ H^{62}\ O^{36} + KO + HO.$$

Das Kalisalz ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es und brennt mit rufsender, leuchtender Flamme, unter Verbreitung desselben Geruches wie das Rhodeoretin.

---

*) Die Einäscherung ging so schwer von statten, dafs sie in der Muffel geschehen mufste.

2. Rhodeoretinsaurer Baryt.

a. Saurer.

Wenn Aetzbaryt auf überschüssiges Rhodeoretin einwirkt, so entsteht ein saures Salz; im entgegengesetzten Falle, wenn Ueberschufs von Baryt vorhanden ist, ein neutrales.

Zur Darstellung des sauren Salzes wurde überschüssiges Rhodeoretin mit Barytwasser gekocht, filtrirt, die Lösung nach dem Erkalten mit Barytwasser sehr schwach alkalisch gemacht, dann Kohlensäure bis zur Neutralisation eingeleitet, endlich erwärmt und filtrirt. Im Wasserbade abgedampft wurde eine amorphe Masse erhalten, die schwach gelb gefärbt, spröde, durchscheinend, von bitterem Geschmack und quittenartigem Geruch war. Schmilzt zwischen 100 und 110°.

1) 0,9998 Grm. Substanz gaben 0,1137 BaO + CO^2.
2) 0,9756 „ „ „ 0,1086 „ „
3) 0,5236 „ „ „ 0,9378 CO^2 und 0,3424 HO.

	berechnet	gefunden		
		1.	2.	3.
C	48,89	—	—	48,85
H	7,12	—	—	7,25
BaO	8,65	8,83	8,64	—
O	35,34	—	—	—

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$C^{72}\ H^{62}\ O^{38} + BaO + HO.$$

Kayser hatte offenbar dieselbe Verbindung vor sich; ihm gab die Analyse:

C	50,68	50,61
H	7,55	7,54
BaO	7,63	7,63.

Der saure rhodeoretinsaure Baryt ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. In der Hitze verhält er sich wie das Kalisalz.

b. Neutraler.

Rhodeoretin wird mit überschüssigem Barytwasser in Berührung gebracht. Die Einwirkung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt, schneller jedoch beim Kochen. In die alkalisch reagirende, kochende Lösung wird Kohlensäure eingeleitet und die neutrale Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft.

Die Eigenschaften, bis auf die Zusammensetzung, sind denen des sauren Salzes gleich, nur ist der quittenartige Geruch der Lösung nicht so stark.

Bei 100° getrocknet gaben :

1) 0,4614 Grm. Substanz gaben 0,7660 CO^2 und 0,2811 HO.
2) 0,4870 „ „ „ 0,8111 CO^2 „ 0,2970 HO.
3) 0,5484 „ „ „ 0,9160 CO^2 „ 0,3404 HO.
4) 0,9905 „ „ „ 0,2060 BaO + CO^2.
5) 0,9855 „ „ „ 0,2040 BaO + CO^2.

	berechnet	gefunden		
		1.	2.	3.
C	45,42	45,29	45,40	45,59
H	6,52	6,76	6,77	6,89
BaO	16,08	16,14	16,07	—
O	31,98	31,81	31,76	—

Dies entspricht der Formel :

$$C^{72} H^{62} O^{38} + 2 BaO.$$

3. Rhodeoretinsaurer Kalk.

Rhodeoretinsäure wurde mit Kalkmilch aufgekocht, filtrirt, in die alkalisch reagirende, heifse Flüssigkeit CO^2 eingeleitet, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne abgedampft.

Amorphe, gummiartige, schwach gelblich gefärbte Masse. In Wasser gelöst von quittenartigem Geruch.

Bei 100° getrocknet gaben :

1) 1,1575 Grm. Substanz 0,1741 CaO + SO^3
2) 1,1564 „ „ 0,1750 CaO + SO^3

entsprechend der Formel :

$$C^{72}\ H^{62}\ O^{38} + 2\ CaO,$$

welche verlangt :

	berechnet	gefunden	
		1.	2.
CaO	6,55	6,17	6,20.

Sandrock fand in diesem Salze 6,0 CaO.

Leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Rhodeoretin.

Kayser hat gezeigt, dafs eine Lösung von Rhodeoretin in absolutem Alkohol durch längere Einwirkung von Salzsäure in einen ölartigen Körper — Rhodeoretinol — und in Zucker zerfällt. Er sättigte die Alkohollösung mit salzsaurem Gas. Sie wurde nach einigen Tagen dunkel gefärbt und undurchsichtig.

Ich versuchte dieselbe Zersetzung durch Kochen der wässerigen Lösung von Rhodeoretinsäure mit möglichst verdünnten Mineralsäuren zu bewirken, und meine Hoffnung, auf diese Weise ein reineres Product zu erhalten, wurde realisirt.

Ich brachte bei dieser Zersetzung folgendes Verfahren in Anwendung : 30 Gramm Rhodeoretinsäure wurden in 300 Gramm Wasser gelöst, die Lösung zum Kochen gebracht und in dieselbe 20 Gramm engliche Schwefelsäure, die vorher mit 200 Gramm Wasser gemischt worden war, eingetragen. Die Zersetzung beginnt fast augenblicklich. Die Flüssigkeit trübt sich milchig, und bald scheidet sich ein Körper in ganz schwach gelblich gefärbten ölartigen Tropfen ab, die, in gröfserer Masse vereinigt, zu Boden sinken.

Um bei den angegebenen Verhältnissen eine vollständige Zersetzung zu bewirken, ist ein längeres Kochen oder Digeriren im Wasserbade erforderlich. Die saure Flüssigkeit

hält geringe Mengen des ölartigen Körpers gelöst, die sich beim langsamen Erkalten als feine, weifse Krystallnadeln ausscheiden. Ich schlage für diese Substanz, die *entschieden saure Eigenschaften* besitzt, den Namen Rhodeoretinolsäure vor. Die ausgeschiedene Säure erstarrt, wenn die Lufttemperatur 15° nicht übersteigt, nach etwa 12 Stunden unter der Flüssigkeit zu einer weichen, fettartigen Masse. Sie wird durch ein benetztes Filter von der Flüssigkeit getrennt, vom Filter in ein Becherglas gespült, und dann durch mehrmaliges Aufgiefsen von kochendem Wasser so lange gewaschen, bis alle Schwefelsäure entfernt ist.

Auf die Schwefelsäure-haltende Flüssigkeit werde ich später zurückkommen.

Die Rhodeoretinolsäure besitzt folgende Eigenschaften:

Scheidet sich aus wässeriger, sehr verdünnter Lösung beim langsamen Erkalten krystallinisch ab. Die Krystalle erscheinen bei dreihundertfacher Vergröfserung als sehr lange, aufserordentlich dünne, biegsame Nadeln, die garbenförmig vereinigt, vollkommen farblos und ohne besondern Glanz sind. In Masse gesehen erscheinen sie blendend weifs. Aus Weingeist oder Aether konnte sie nicht krystallinisch erhalten werden. Auf einem Uhrglase geschmolzen erstarrt sie zu einer undeutlich krystallinischen, etwas gefärbten Masse vom Aussehen vieler Fettsäuren; unter 25° fest, bei 25° erweichend, zwischen 40 und 45° geschmolzen zu einem schwach gelblich gefärbten, dünnflüssigen Oele. Zwischen den Fingern erweicht sie und fühlt sich fettig an. Auf Papier bringt sie einen Fettfleck hervor. Reagirt sauer. Von kratzendem, bitterlichem Geschmack; geruchlos; geschmolzen in Wasser vertheilt von eigenthümlichem Geruch, der grofse Aehnlichkeit mit dem der Siliqua dulcis besitzt. Dieser Geruch tritt besonders stark während der Zersetzung der Rhodeoretinsäure auf.

Bei 100° im Wasserbade und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben mit chromsaurem Blei verbrannt:

1) 0,3000 Grm. Substanz 0,6880 CO^2 und 0,2892 HO
2) 0,1996 „ „ 0,4789 CO^2 „ 0,1930 HO

entsprechend der Formel:

$$C^{36}\ H^{34}\ O^{10},$$

welche verlangt:

	berechnet	gefunden		
		1.	2.	Kayser
C	65,45	65,56	65,38	66,38
H	10,30	10,70	10,72	10,67
O	24,25	23,74	23,90	22,95.

Kayser sagt von seinem Rhodeoretinol, dafs es eine „dunkelbraungelb gefärbte, ölartige Flüssigkeit" sey; es war offenbar durch die zu concentrirte Säure und die zu lange Einwirkung etwas zersetzt, daher der Ueberschufs an Kohlenstoff in der Analyse. Wir werden später sehen, in welcher Beziehung diese Formel zu der des Rhodeoretins steht.

Die Rhodeoretinsäure ist sehr schwer löslich in reinem, etwas leichter in säurehaltendem Wasser, sehr löslich in Alkohol, weniger in Aether. Sie bildet mit Basen Salze. Die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und Weingeist, die der Erden schwerer, besonders in kaltem Wasser; das Bleisalz, Silbersalz, Kupfersalz unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Weingeist. Die Rhodeoretinolsäure treibt aus kohlensauren Alkalien und Erden Kohlensäure aus.

Auf Platinblech erhitzt schmilzt sie, verflüchtigt sich dann, *anscheinend* unzersetzt, unter Zurücklassung einer geringen Menge Kohle und unter Verbreitung eines kratzenden, sehr stark zum Husten reizenden Geruches, ähnlich dem der Fett-

säure, jedoch weniger stechend. Sie brennt mit heller Flamme.

Mit concentrirter Schwefelsäure wird sie erst gelblich, dann amarantroth gefärbt, wie das Rhodeoretin und die Rhodeoretinsäure. Es geht aus dem, was ich über diese characteristische Reaction oben angeführt habe, hervor, dafs das Harz und die Harzsäure durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure zuerst in Rhodeoretinolsäure und Zucker zerlegt werden, und dafs dann die Rhodeoretinolsäure mit Schwefelsäure die rothe Färbung hervorbringt. Auf welcher Veränderung diese beruht, habe ich zur Zeit nicht ausgemittelt.

Rhodeoretinolsaure Salze.

1. Rhodeoretinolsaurer Baryt.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die weingeistige Lösung der Säure so lange mit Barytwasser versetzt, bis eine schwach alkalische Reaction eintrat, dann in die kochende Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet und kochend von ausgeschiedenem kohlensaurem Baryt filtrirt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei. Die Krystalle wurden zwischen Papier abgepreſst, nochmals in Weingeist gelöst und umkrystallisirt.

Die Krystalle erscheinen bei dreihundertfacher Vergröfserung als aufserordentlich feine, dichtgedrängte, sternförmig gereinigte, farblose Nadeln.

Bei 100° in der Liebig'schen Röhre getrocknet gaben mit chromsaurem Blei verbrannt:

1) 0,3610 Grm. Substanz 0,1076 BaO + SO^3

2) 0,3604 „ „ 0,7135 CO^2 und 0,2726 HO,

welche Zahlen der Formel:

$$C^{36}\ H^{33}\ O^6 + BaO$$

entsprechen.

	berechnet	gefunden
C	54,34	53,96
H	8,30	8,40
BaO	19,24	19,55
O	18,22	18,09.

Das Salz ist wenig in kaltem, viel leichter in kochendem Wasser löslich, eben so in Weingeist. In der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes entsteht durch Barytsalze ein weifser, sehr voluminöser Niederschlag, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt ist.

2. Rhodeoretinolsaures Silberoxyd.

Das neutrale Ammoniaksalz wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure unter Abschlufs des Lichtes getrocknet. Selbst mit der gröfsten Vorsicht dargestellt, hatte das Silbersalz immer eine bräunliche Farbe; es scheint sehr leicht zersetzt zu werden. Daher rührt offenbar der Ueberschufs an Silber, den die Analyse ergeben hat.

Der Niederschlag ist weifs, flockig und voluminös wie Thonerde.

1) 0,4330 Grm. Substanz gaben 0,1109 Ag.
2) 0,3150 „ „ „ 0,0819 Ag.

Die Formel : $C^{36}\ H^{33}\ O^{9} + AgO$ verlangt :

		gefunden	
		1.	2.
Ag	24,71	25,61	26,00.

Rhodeoretinolsaures Silberoxyd ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist.

3. Rhodeoretinolsaures Bleioxyd.

Neutrales essigsaures Bleioxyd wurde durch rhodeoretinolsaures Ammoniak gefällt.

Weißer, voluminöser Niederschlag; über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet gelbliche, hornartige Masse.

1) 0,6960 Grm. Substanz gaben 0,2359 Grm. Bleioxyd = 33,89 pC.
2) 0,6684 Grm. Substanz gaben 0,2261 Grm. Bleioxyd = 33,82 pC.

Die Formel 2 (C^{36} H^{38} O^9) + 3 PbO verlangt 33,54 pC. Bleioxyd.

Sehr wenig löslich in Wasser, etwas leichter in Weingeist.

4. Rhodeoretinolsaures Kupferoxyd.

Zur Darstellung wurde das neutrale rhodeoretinolsaure Ammoniak durch essigsaures Kupferoxyd gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, zuerst über Schwefelsäure, dann im Wasserbade getrocknet.

Blaugrün; schmilzt bei 110° zu einer klaren Flüssigkeit und erstarrt zu einer amorphen Masse von prächtig dunkelgrüner Farbe und starkem Glanze.

Bei 120° im Luftbade getrocknet gaben:

1) 0,6256 Grm. Substanz 0,0972 CuO.
2) 0,6844 „ „ 0,1069 CuO.
3) 0,4367 „ „ 0,9098 CO^2 und 0,3570 HO.

	berechnet	gefunden		
		1.	2.	3.
C	56,69	—	—	56,81
H	8,66	—	—	9,06
CuO	15,74	15,53	15,62	—
O	18,91	—	—	—

Dies entspricht der Formel:

2 (C^{36} H^{38} O^9) + 3 CuO.

Das Kupfersalz löst sich nicht in Wasser, kaum in Weingeist. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es und zersetzt sich unter Verbreitung desselben Geruches wie die Rhodeoretinolsäure für sich.

Untersuchung der von der Rhodeoretinolsäure abgeschiedenen sauren Flüssigkeit.

Aus dieser Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure durch Schütteln mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Blei entfernt, das aufgenommene Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, die klare Flüssigkeit im Wasserbade bis ungefähr auf den zehnten Theil eingeengt.

Beim Erkalten schied sich eine geringe Menge Rhodeoretinolsäure ab. Um diese zu entfernen, wurde die Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit Aether geschüttelt; dann weiter im Wasserbade abgedampft. Es blieb eine syrupdicke, bräunlich gefärbte Masse, die alle Reactionen des Zuckers zeigte.

Sie löste sich mit Leichtigkeit in Wasser, etwas schwerer in Weingeist, schwer in absolutem Alkohol, war geruchlos und von süfslichem Geschmack. Auf Platinblech erhitzt verbreitete sich der bekannte Geruch nach verbranntem Zucker. Mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd gelinde erwärmt trat sogleich die Reduction des Kupfers ein, mit gereinigter Galle und Schwefelsäure entstand die prächtig purpurviolette Farbe, mit Hefe zusammengebracht begann sofort die geistige Gährung. Den Zucker krystallisirt zu erhalten war mir trotz vieler Versuche nicht möglich. Eben so wenig konnte ich die characteristisch krystallisirende Verbindung mit Kochsalz erhalten, ohngeachtet dieses Kayser geglückt war.

Ich stellte defshalb, um das erhaltene Product einer Analyse unterwerfen zu können, die Barytverbindung auf folgende Weise dar :

Eine Lösung von Barythydrat in verdünntem Weingeist wurde zu einer weingeistigen Lösung von Zucker, die einen Ueberschufs an Zucker enthielt, gesetzt, der erhaltene Niederschlag mit starkem Weingeist gewaschen und im Vacuum

über Schwefelsäure getrocknet. Es wurde ein schwach gelblich gefärbtes, fast weifses, ätzend schmeckendes, in Wasser leicht lösliches, voluminöses Pulver erhalten.

1) 0,6340 Grm. Substanz gaben 0,3050 Grm. $BaO+SO^3$.
2) 0,3580 „ „ „ 0,3776 CO^2 und 0,1500 HO.
3) 0,3876 „ „ „ 0,4110 CO^2 „ 0,1680 HO *).

Die erhaltenen Resultate stimmen gut mit der Formel: $C^{12} H^{11} O^{11} + BaO$.

	berechnet	gefunden	
		1.	2.
C	29,09	28,74	28,92
H	4,44	4,63	4,79
BaO	30,91	31,05	—
O	35,56	35,58	—

Diese Zahlen sind denen gleich, welche E. Péligot**), W. Stein***) und E. Soubeiran †) für die Barytverbindung des Rohrzuckers gefunden haben. Péligot hat mit Kupferoxyd verbrannt, es mufs also bei seinen Analysen die Kohlensäure, die von dem Baryt zurückgehalten wird, in Rechnung gezogen werden; Stein hat mit chromsaurem Blei verbrannt. Es wird, wie mich directe Versuche überzeugten, auf diese Weise ein Theil, aber nicht alle Kohlensäure aus dem kohlensauren Baryt ausgetrieben, wenigstens nicht bei dem gewöhnlichen Verfahren der Verbrennung.

Ich habe die Verbrennung wie Soubeiran vorgenommen und gleiche Resultate, wie er, erhalten.

Péligot hat 31,31, 30,90 und 30,80 Baryt gefunden, Stein 31,03, Soubeiran :

*) Es wurde mit saurem chromsaurem Kali und chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

**) Annal. de Chim. et Phys. LXVII, 113; diese Annal. XXX, 69.

***) Diese Annal. XXX, 82.

†) Journ. de Pharm. et de Chim. I, 469.

C	28,94	28,75	29,40
H	4,44	4,46	4,47
BaO	30,90	31,10	30,80.

Diese Chemiker stellten die Barytverbindung des Rohrzuckers durch Kochen einer Zuckerlösung mit Barytwasser, bis sich Krystalle der Verbindung absetzten, dar.

Die Barytverbindung des Traubenzuckers ist ungleich schwieriger darzustellen, weil diese Zuckerart durch kaustische Alkalien und Erden so aufserordentlich leicht verändert wird. Péligot*) fällte eine Lösung von Baryt in Holzgeist durch eine Zuckerlösung in Holzgeist und erhielt eine Verbindung, für die er die Formel :

$$C^{24} H^{24} O^{24} + 3 BaO + 4 HO$$

aufstellte.

Soubeiran**) sättigte eine Lösung von Zucker kalt mit Aetzbaryt, filtrirte dann sogleich, säftigte darauf den Ueberschufs des Aetzbaryts mit Zucker und fällte mit Alkohol. Er erhielt einen Niederschlag, den er nach drei Monate langem Trocknen über Schwefelsäure nach der Formel $C^{24} H^{24} O^{24} + 3$ BaO zusammengesetzt fand. Von dieser Barytverbindung sagt Soubeiran : „Sie verliert mit äufserster Langsamkeit ihr Wasser, und es ist unmöglich den Moment zu erfassen, wo alles hygroscopische Wasser verdunstet ist, und sie noch kein Hydratwasser verloren hat. Das Verhältnifs des Wassers kann also in Wirklichkeit nicht mit Genauigkeit bestimmt werden.“ Soubeiran legt defshalb auf die Formel Péligot's keinen grofsen Werth.

In Löwig's Chemie der organischen Verbindungen***) ist eine Analyse eines Stärkezuckerbaryts, auf dieselbe Weise,

---

*) Diese Annalen XXX, 69; Annal. de Chim. et Phys. LXVII, 113.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. IX, 327.

***) Zweite Auflage, I, S. 428.

wie meine Barytverbindung bereitet, angeführt, die 39,4 BaO ergeben hat, also der Formel Soubeiran's entspricht. Dieser verschiedenen Angaben halber habe ich die Barytverbindung von krystallisirtem Traubenzucker ganz auf dieselbe Art dargestellt, wie die Barytverbindung des aus der Rhodeoretinsäure abgeschiedenen Zuckers; 0,6938 Grm. gaben mir 0,2774 Grm. BaO + CO^2, entsprechend 31,04 pC. Baryt, wie es die Formel $C^{12} H^{11} O^{11}$ + BaO verlangt. Nach acht Tage langem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure war keine Gewichtsveränderung mehr wahrzunehmen.

Einwirkung von Salzsäure auf Rhodeoretinsäure.

Durch Kochen einer Lösung von Rhodeoretinsäure mit Salzsäure tritt ganz dieselbe Spaltung in Rhodeoretinolsäure und Zucker ein, wie durch Kochen mit Schwefelsäure. Eine gewisse Menge Rhodeoretinsäure wurde in ungefähr der zwanzigfachen Menge Wasser gelöst und mit einer dem Gewicht der angewendeten Substanz beinahe gleichen Menge von ziemlich starker Salzsäure zersetzt. Der Vorgang ist ganz derselbe, wie er oben bei der Anwendung von Schwefelsäure beschrieben wurde, und die auf diese Weise erhaltene Rhodeoretinolsäure kommt in allen Eigenschaften mit jener überein.

Um sie vollkommen zu identificiren wurde eine Verbrennung gemacht.

0,3325 Grm. Substanz gaben 0,7990 CO^2 und 0,3252 HO.

	berechnet	gefunden
C	65,45	65,50
H	10,30	10,85
O	24,25	23,65.

Einwirkung von Emulsin auf Rhodeoretinsäure.

Um die Einwirkung von Emulsin auf Rhodeoretinsäure zu untersuchen, wurden 10 Grm. dieser Säure in 500 Grm. Wasser gelöst; dieser Lösung wurde 1 Grm. Emulsin, nach der Methode von Bull*) dargestellt, zugesetzt, das Ganze in einen Glaskolben gebracht und 2 bis 3 Tage auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 35 bis 40° digerirt.

Die Flüssigkeit trübte sich allmälig etwas, was theils von gebildeter Rhodeoretinolsäure, die auf diese Weise erhalten wird, herrührte, theils von dem Emulsin; es schieden sich jedoch keine Oeltropfen ab. Es wurde nun das Ganze wiederholt mit Aether geschüttelt, die ätherische Flüssigkeit abgegossen und der Aether verdunstet. Es blieb ein gelblich gefärbtes Oel zurück, das unter 20° fest wurde und alle Eigenschaften der Rhodeoretinolsäure besafs.

Es wurde eine Barytverbindung auf dieselbe Weise, wie sie oben bei den Salzen der Rhodeoretinolsäure beschrieben ist, dargestellt, und diese der Analyse unterworfen.

In der Liebig'schen Röhre bei 100° getrocknet gaben:

1) 0,3890 Grm. Substanz 0,1181 BaO + SO^3.

2) 0,4510 „ „ 0,8902 CO^2 und 0,3393 HO.

	berechnet	gefunden
C	54,34	53,78
H	8,30	8,33
BaO	19,24	19,89
O	18,22	18,00.

Diese Analyse stimmt mit der Formel $C^{36}H^{33}O^9 + BaO$; sie zeigt im Verein mit den übrigen beobachteten Eigenschaften, dafs der erhaltene Körper Rhodeoretinolsäure ist.

Die mit Aether geschüttelte Flüssigkeit enthielt Zucker; ein Beweis, dafs hier ganz derselbe Vorgang wie bei der Einwirkung von Säuren stattgefunden hat.

*) Diese Annalen, LXIX, 125.

Einwirkung von Salpetersäure auf Rhodeoretinsäure und Rhodeoretinolsäure.

Als Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Rhodeoretinsäure und Rhodeoretinolsäure erhält man Oxalsäure und eine weifse, krystallisirbare, stickstofffreie Säure. Diese ist, wie ich zeigen werde, isomer oder polymer, ja sogar sehr wahrscheinlich identisch mit der Fettsäure, die bei der trocknen Destillation Oelsäure haltender Fette auftritt.

Die Fettsäure wurde bis jetzt auf *keine andere Weise* als durch Destillation der Oelsäure hervorgebracht, so dafs sie als das beste Reagens für Oelsäure angesehen wurde. Es ist defshalb die Bildung einer ihr in vielen, vielleicht in allen Eigenschaften gleichen Säure auf einem ganz andern Wege um so merkwürdiger. Ich schlage für diese Säure, bis ihre Beziehung zur Fettsäure aufgeklärt ist, den Namen *Ipomsäure* vor.

Uebergiefst man Rhodeoretinsäure mit Salpetersäure von 1,30 pC., so findet schon in der Kälte nach ungefähr 10 Minuten eine ziemlich lebhafte Einwirkung statt. Die Flüssigkeit erwärmt sich und es entwickeln sich salpetrige Dämpfe. Erhitzt man dagegen bis zur anfangenden Einwirkung gelinde, entfernt aber dann sofort die Wärmequelle, so ist diese Reaction ungleich stürmischer; man mufs grofse Gefäfse anwenden, um keinen Verlust zu erleiden.

Wenn die erste Einwirkung vorüber ist, wird das Ganze 6 bis 8 Stunden im bedeckten Becherglase oder im Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Die Entwicklung salpetriger Dämpfe ist nach dieser Zeit kaum noch zu bemerken. Man giefst nun in eine Schale und verjagt die Salpetersäure unter öfterem Zusatz von Wasser. Es bleibt eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer beinahe festen, gelblichen Masse erstarrt, die deutlich ausgebildete Krystalle,

daneben aber offenbar noch einen andern Körper enthält. Diese Masse wird mit wenig Wasser übergossen, aufs Filter geworfen und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ipomsäure bleibt als eine weifse, flockige, sehr leichte Substanz zurück, während aus dem Waschwasser beim Verdunsten farblose Krystalle anschossen, die sich durch alle Reactionen als Oxalsäure auswiesen. Neben der Oxalsäure war darin aber noch eine geringe Menge einer gelbgefärbten, unkrystallisirbaren Materie enthalten, auf welche Salpetersäure weiter einwirkte. Die Oxalsäure wurde von dieser durch Krystallisiren und Abwaschen so gut wie thunlich getrennt, dann die Waschflüssigkeit, nachdem sie vorher verdampft und von der geringen Menge noch ausgeschiedener Ipomsäure abfiltrirt worden war, wieder mehrere Stunden der Einwirkung von Salpetersäure ausgesetzt, die Säure verjagt und mit Wasser übergossen. Es blieb eine geringe Menge Ipomsäure zurück; sie wurde abgeschieden, die ablaufende Flüssigkeit verdampft und nochmals mit NO^5 in derselben Weise behandelt. Es fand ganz derselbe Vorgang statt und die Quantität der gelben Materie war nun so gering, dafs auf eine weitere Untersuchung Verzicht geleistet werden mufste.

Ganz dieselben Reactionen finden statt, wenn man rauchende Salpetersäure anwendet, nur ist dann die Einwirkung viel lebhafter.

Bringt man dagegen Rhodeoretinsäure mit einer Salpetersäure von 1,16 bis 1,18 pC. ungefähr 12 Stunden lang kalt in Berührung, so enthält die Flüssigkeit neben unveränderter Rhodeoretinolsäure Zucker. Diese Thatsache zeigt, dafs die Rhodeoretinsäure durch die Einwirkung von Salpetersäure eben so wie durch die von Salz- und Schwefelsäure in Rhodeoretinolsäure und Zucker zerfällt. Auf beide Körper wirkt aber die Salpetersäure weiter ein und bildet die oben erwähnten Producte.

Diese Einwirkung fällt bei Anwendung von concentrirter Säure oder von Wärme mit der Spaltung zusammen, so dafs dann das Auftreten von Rhodeoretinolsäure und Zucker nicht zu beobachten ist.

Ich behandelte ferner Rhodeoretinolsäure mit Salpetersäure von 1,30 pC., um auf diese Weise die erste Phase der Zersetzung zu umgehen und die Gegenwart der Oxydationsproducte des Zuckers zu vermeiden. Der Verlauf des Processes war ganz derselbe wie bei Anwendung von Rhodeoretinsäure. Nach ungefähr 8 Stunden enthielt die Flüssigkeit Ipomsäure und Oxalsäure, ein Beweis, dafs die früher beobachtete Oxalsäure nicht allein als Zersetzungsproduct des abgeschiedenen Zuckers aufgetreten war.

Ipomsäure.

Zur Reinigung wurde die rohe Säure mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann nochmals 4 bis 6 Stunden mit Salpetersäure behandelt, diese verjagt, die Ipomsäure in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und kochend filtrirt. Die Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einem Brei der feinsten Krystallnadeln. Dieses Umkrystallisiren wurde noch zweimal wiederholt.

Die so gereinigte Säure hat folgende Eigenschaften :

Sie ist geruchlos, schmeckt stechend sauer, hinterher reizend im Schlunde, reagirt schwach sauer, wird beim Reiben, ebenso wie ihre Salze, stark electrisch, ist blendend weifs, federleicht. Unter dem Mikroscop erscheint sie in aufserordentlich dünnen, farblosen Nadeln, die theils büschelförmig vereinigt sind, theils frei liegen; manchmal wurde sie jedoch auch in sehr dünnen, biegsamen Blättchen erhalten, ohne dafs es mir möglich wäre, aus veränderten Umständen dieses zu erklären. Sie sublimirt zwischen zwei Uhrgläsern in sehr feinen, verhältnifsmäfsig kurzen, strahlenförmig um

einen Punkt gruppirten Nadeln unter Zurücklassung eines geringen kohligen Rückstandes, während ganz in derselben Weise sublimirte Fettsäure deutlichere und gröfsere Krystalle gab, die theils fucusähnlich verzweigt, theils einzeln durcheinander gewachsen erschienen. Der Dampf wirkt eingeathmet kratzend und riecht ähnlich wie der aller fetten Säuren. Der Geruch ist nicht von dem der Fettsäure zu unterscheiden. Die Ipomsäure schmilzt zu einem farblosen Oele, das specifisch leichter wie Wasser ist, und erstarrt beim Erkalten in ähnlichen Krystallgruppen, wie sie beim Sublimiren erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 104°, während der Schmelzpunkt einer von Henneberg dargestellten Fettsäure, in demselben Apparat bestimmt, zu 127° gefunden wurde.

Die durch dreimaliges Umkrystallisiren gereinigte, bei 100° getrocknete Ipomsäure gab:

1) 0,2816 Grm. Substanz 0,6122 CO^2 und 0,2276 HO.
2) 0,2812 „ „ 0,6154 CO^2 „ 0,2305 HO.
3) 0,1972 „ „ 0,4292 CO^2 „ 0,1614 HO *).

	berechnet	gefunden		
		1.	2.	3.
C	59,40	59,27	59,67	59,38
H	8,91	8,94	9,10	8,98
O	31,69	31,79	31,23	31,64.

Diese Zahlen stimmen mit denen für die Fettsäure gefundenen überein:

	Dumas und Péligot **)	Redtenbacher ***)
C	59,41 †)	59,63	59,20
H	9,19	8,98	8,90
O	31,40	31,39	31,90.

*) 1 und 2 aus zwei verschiedenen Portionen Rhodeoretinsäure, 3 aus Rhodeoretinolsäure dargestellt.

**) Annal. de Chim. et de Phys. LVII, 305.

***) Diese Annalen XXXV, 188.

†) Es findet sich bei Anführung der Resultate in der Originalabhandlung von Dumas und Péligot ein Druckfehler, es mufs 0,224 Grm. Substanz statt 0,244 Grm. gaben 0,488 CO^2 und 0,186 HO heifsen.

Die Ipomsäure hat nach obigen Analysen die Formel $C^{10} H^9 O^4$; sie scheint mit Pimelinsäure, $C^7 H^6 O^4$ und mit Korksäure, $C^8 H^7 O^4$, homolog zu seyn; die Entstehungsweise dieser drei Säuren ist analog.

Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt sich die Ipomsäure in weifslichen Nebeln, die sich schwer entzünden und mit schwach leuchtender Flamme brennen.

Setzt man reine Ipomsäure der Einwirkung von starker Salpetersäure im Wasserbade mehrere Tage lang aus, so ist nach dieser Zeit die Ipomsäure unverändert; es hat sich weder eine Nitrosäure gebildet noch ist eine Zersetzung eingetreten. Die Ipomsäure scheidet sich beim Verdampfen der Salpetersäure unverändert wieder ab.

Ob aber die Ipomsäure durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure nicht doch in irgend einer Weise verändert wird, ist durch diesen Versuch nicht erwiesen. Schlieper*) hat gezeigt, dafs durch achttägiges Einwirken von starker Salpetersäure die Fettsäure gespalten wird in zwei Atome Brenzweinsäure nach der Gleichung:

$$C^{10} H^9 O^4 + 5\ O = 2\ (C^5 H^4 O^4) + HO$$

oder

$$C^{20} H^{18} O^8 + 10\ O = 2\ (C^{10} H^8 O^8) + 2\ HO.$$

Die Ipomsäure löst sich wenig in kaltem Wasser, in kochendem dagegen sehr leicht; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sie bildet mit den meisten Basen in Wasser schwer lösliche Salze. Die ipomsauren Alkalien sind leicht löslich in Wasser, das Barytsalz schwer löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Weingeist; das Kalksalz fast unlöslich; Chlorcalcium giebt mit ipomsaurem Ammoniak einen Niederschlag, der nach längerem Stehen krystallinisch wird, während fettsaurer Kalk durch Chlorcalcium gefällt

*) Diese Annalen, LXX, 121.

gleich krystallinisch ist. Eisenchlorid erzeugt in ipomsaurem Ammoniak einen fleischrothen, Kupfersalze einen blaugrünen, Silber- und Bleisalze einen weifsen und Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst, sich beim Erkalten wieder ausscheidet und dann nach längerem Stehen krystallinisch wird.

Ipomsaure Salze.

Ipomsaures Ammoniak.

Wird Ipomsäure in Ammoniak gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade gelinde abgedampft oder auch der freiwilligen Verdunstung überlassen, so entweichen fortwährend geringe Mengen von Ammoniak und es schiefst ein saures ipomsaures Ammoniaksalz in weifsen, blumenkohlartigen Vegetationen an, vielleicht nach der Formel $C^{10} H^8 O^3 + AmO + C^{10} H^8 O^3 + HO$ zusammengesetzt, wie sie Berzelius für das fettsaure Ammoniak aufstellt. In dieser Eigenschaft des ipomsauren Ammoniaks liegt eine für die Darstellung der meisten ipomsauren Salze nicht unbedeutende Schwierigkeit; es mag sich daraus namentlich der fast um 1 pC. zu geringe Gehalt des Silbersalzes an Silberoxyd erklären.

Ipomsaures Silberoxyd

wurde dargestellt durch Fällung von salpetersaurem Silber mit ipomsaurem Ammoniak, Auswaschen des Niederschlages und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure.

Weifses, ziemlich leichtes, in Wasser unlösliches, in Weingeist und Aether sehr schwer lösliches Pulver. In einem Reagirrohr oder zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt wird metallisches Silber und ein Sublimat erhalten, welches nicht von der sublimirten Ipomsäure unterschieden werden kann.

1) 0,4763 Grm. Substanz gaben 0,2409 Ag.
2) 0,5132 „ „ „ 0,2628 Ag.

3) 0,4838 Grm. Substanz gaben 0,5170 CO^2 und 0,1759 HO.

	berechnet	gefunden		
		1.	2.	3.
C	28,84	—	—	29,14
H	3,84	—	—	4,02
AgO	55,76	54,77	55,00	—

	Dumas und Péligot		Redtenbacher
	1.	2.	
C	—	—	29,19
H	—	—	3,97
AgO	55,04	54,75	55,45.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C^{10} H^8 O^3 + AgO$.

Ipomsaures Kupferoxyd

wurde durch Fällen von essigsaurem Kupferoxyd mit ipomsaurem Ammoniak erhalten. Der blaugrüne, in Wasser sehr schwer lösliche, Niederschlag wurde über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. 0,4500 Grm. Substanz gaben 0,1349 Grm. CuO = 29,97 pC.; die Formel $C^{10} H^8 O^3 + CuO$ verlangt 30,30 pC. CuO.

Ipomsaures Bleioxyd

wurde eben so wie das Kupfersalz dargestellt, durch Fällen von essigsaurem Blei mit ipomsaurem Ammoniak.

Weifses, in Wasser unlösliches Pulver. 0,6802 Grm. Substanz gaben 0,5100 Grm. PbO + SO^3 = 54,70 pC. PbO; die Formel $C^{10} H^8 O^3 + PbO$ verlangt 54,00 pC. PbO.

Ueber die Constitution des Rhodeoretins und der Rhodeoretinsäure.

Die oben angeführten Versuche zeigen, dafs das Rhodeoretin nach der Formel $C^{72} H^{60} O^{36}$ + aq. zusammengesetzt ist. Zum Schmelzen erhitzt, verliert es, ohne seine übrigen Eigenschaften zu verändern, ein Aequivalent hydratisches

Wasser. Durch Kochen mit starken Basen geht das vorher in Wasser unlösliche Harz in eine in Wasser lösliche Säure, Rhodeoretinsäure, über. Bei dieser Umwandlung werden drei, oder das Harz ohne Hydratwasser gedacht, vier Aequivalente Wasser aufgenommen.

Die Rhodeoretinsäure verbindet sich, je nach Umständen, mit einem oder zwei Aequivalenten Base unter Austritt von einem oder zwei Aequivalenten Wasser; ihre rationelle Formel ist also $C^{72} H^{62} O^{38} + 2\,HO$.

Durch Behandeln der Rhodeoretinsäure mit Mineralsäuren oder durch Einwirkung von Emulsin wird die Rhodeoretinsäure in Zucker und Rhodeoretinolsäure gespalten. Diese Spaltung geht nach der Gleichung $C^{72} H^{64} O^{40} + 6\,HO = C^{36} H^{34} O^{10} + 3\,(C^{12} H^{12} O^{12})$ vor sich. Um diese Anschauungsweise durch das Experiment zu unterstützen, wurden 5,902 Grm. Rhodeoretinsäure durch Schwefelsäure zersetzt. Es wurden 2,255 Grm. Rhodeoretinolsäure erhalten. Die Theorie verlangt 2,286 Grm.; der Verlust von 31 Mgr. ist bei einem derartigen Versuche wohl zu vernachlässigen. — Durch Salpetersäure wird die Rhodeoretinsäure, wie durch Salzsäure und Schwefelsäure, in Rhodeoretinolsäure und Zucker zerlegt; diese aber unterliegen der weitern Einwirkung von Salpetersäure sehr leicht; es entsteht unter Sauerstoffaufnahme Ipomsäure und Oxalsäure. Rhodeoretinolsäure für sich wird durch Salpetersäure ebenfalls in Oxalsäure und Ipomsäure zerlegt.

Diese Zersetzungen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$C^{72}H^{64}O^{40} + 24\,NO^5 = 3\,(C^{10}H^8O^4) + 21\,(C^2HO^4) + 16\,HO + 24\,NO^2$

oder, für die Rhodeoretinolsäure:

$C^{36}H^{34}O^{10} + 6\,NO^5 = 3\,(C^{10}H^8O^4) + 3\,(C^2HO^4) + 4\,HO + 6\,NO^2$.

Aus allen diesen Thatsachen scheint nun mit Bestimmtheit hervorzugehen, dafs Rhodeoretinolsäure und Trauben-

zucker minus Wasser in der Rhodeoretinsäure präexistiren, oder mit andern Worten, dafs die Rhodeoretinsäure eine gepaarte Zuckerverbindung ist.

Die neuere organische Chemie hat uns mehrere gepaarte Zuckerverbindungen kennen gelehrt. Der Paarling des Zuckers ist in diesen Verbindungen eben so verschieden wie die Anzahl der Wasseratome, die aufgenommen wird bei der Spaltung:

Salicin, $C^{26}H^{18}O^{14} + 2\,HO = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$, Saligenin und Zucker (Piria).

Phloridzin, $C^{42}H^{24}O^{20} + 2\,HO = C^{30}H^{14}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$, Phloretin und Zucker (Strecker).

Populin, $C^{40}H^{22}O^{16} + 4\,HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$, Benzoësäure, Saligenin und Zucker (Piria).

Gerbsäure, $C^{40}H^{18}O^{26} + 10\,HO = 2\,(C^{14}H^{5}O^{12}) + C^{12}H^{12}O^{12}$, Gallussäure und Zucker (Strecker).

Rhodeoretinsäure, $C^{72}H^{64}O^{40} + 6HO = C^{36}H^{34}O^{10} + 3(C^{12}H^{12}O^{12})$, Rhodeoretinolsäure und Zucker.

Ich stelle schliefslich die Formeln aller untersuchten Körper der Uebersicht halber zusammen und erlaube mir dann noch einige Worte in Betreff der Arbeiten von Kayser und Sandrock.

Rhodeoretin (bei 150°)	$C^{72}H^{60}O^{26}$.
Rhodeoretin (bei 100°)	$C^{72}H^{60}O^{26} + aq$.
Rhodeoretinsäure	$C^{72}H^{62}O^{28} + 2\,HO$.
Rhodeoretins. Kali	$C^{72}H^{62}O^{28} + KO + HO$.
Rhodeoretins. Baryt	
a. Saurer	$C^{72}H^{62}O^{28} + BaO + HO$.
b. Neutraler	$C^{72}H^{62}O^{28} + 2\,BaO$.
Rhodeoretins. Kalk	$C^{72}H^{62}O^{28} + 2\,CaO$.
Rhodeoretinolsäure	$C^{36}H^{34}O^{10}$.
Rhodeoretinols. Baryt	$C^{36}H^{33}O^{9} + BaO$.
Rhodeoretinols. Silberoxyd	$C^{36}H^{33}O^{9} + AgO$.

Rhodeoretinols. Kupferoxyd	$2(C^{36}H^{32}O^6) + 3\,CuO$.
Rhodeoretinols. Bleioxyd	$2(C^{36}H^{32}O^6) + 3\,PbO$.
Ipomsäure	$C^{10}H^8O^4$.
Ipoms. Silberoxyd	$C^{10}H^8O^3 + AgO$.
Ipoms. Kupferoxyd	$C^{10}H^8O^3 + CuO$.
Ipoms. Bleioxyd	$C^{10}H^8O^3 + PbO$.

Meine Resultate stimmen im Wesentlichen mit denen von Kayser überein. Er stellte für das Rhodeoretin und die Rhodeoretinsäure unrichtige Formeln auf. Er fand den Kohlenstoffgehalt dieser beiden Körper zu hoch, weil sie nicht vollkommen gereinigt waren; er fand für das rhodeoretinsaure Kali unrichtige Zahlen, weil er nicht das Verhalten des kohlensauren Kalis zu Rhodeoretin berücksichtigte, er stellte endlich für die Spaltung der Rhodeoretinsäure in Zucker und Rhodeoretinolsäure eine falsche Theorie auf, die ihn veranlafste, die Analyse seines Rhodeoretinols, die sich der Wahrheit sehr nähert, für unrichtig zu halten. Er erkannte dagegen vollkommen richtig, dafs der in Aether unlösliche Theil des Jalappaharzes eine complexe Verbindung sey.

Was nun die Arbeit von Sandrock betrifft, so glaube ich, dafs aus meinen Resultaten deutlich und klar hervorgeht, dafs die in dieser Arbeit aufgestellte Ansicht, die übrigens nur durch qualitative Versuche unterstützt wird, auf unrichtig interpretirten Erscheinungen beruht. Er glaubt, dafs in dem durch Aether erschöpften (?) Jalappaharz zwei verschiedene Harze enthalten seyen, von denen das eine aus der alkoholischen Lösung des Harzes durch in Alkohol gelöstes essigsaures Bleioxyd gefällt werde, das andere nicht. Diese beiden Harze, von denen das erstere Alphaharz, das zweite Betaharz genannt wird, lassen sich nur in der Bleiverbindung trennen. Er führt sie durch Kochen mit kohlensaurem Kali in die betreffenden Harzsäuren über und fällt die Kaliverbindung, in Wasser gelöst, durch einen Ueberschufs von Bleiessig; es

tritt eine partielle Fällung ein; die Flüssigkeit hält noch Harzsäure gelöst. Diese nennt er Jalappasäure; jene, die mit Bleioxyd verbunden im Niederschlag enthalten ist, Ipomsäure. Alle diese Thatsachen beweisen weiter nichts, als dafs das Bleisalz der Harzsäure in Wasser nicht sehr schwer löslich ist, eine Beobachtung, die schon Kayser ausdrücklich hervorhebt. Meine Analysen beweisen, dafs die Harzsäure, die durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleiniederschlag erhalten wird, dieselbe Zusammensetzung hat, wie die durch Zersetzen des Barytsalzes mit Schwefelsäure erhaltene, trotz dem, dafs erstere nach Sandrock Ipomsäure, letztere ein Gemisch aus Ipomsäure und Jalappasäure seyn müfste.

Was ferner die *characteristischen* Eigenschaften der beiden Säuren und ihrer Salze betrifft, so finde ich in Sandrock's Abhandlung keine solche angeführt; denn das, dafs die Ipomsäure schwach sauer und bitter, die Jalappasäure sehr sauer und bitterlich schmeckt, dafs diese schmutzig weifs, jene grau aussehen soll, dafs das ipomsaure Kali grau, das jalappasaure weifslichgelb ist, das sind doch wahrhaftig keine *characteristischen* Eigenschaften.

Endlich bemerke ich noch, dafs das Jalapin von Buchner und Herberger identisch ist mit dem Rhodeoretin von Kayser und mir, identisch ferner mit dem Betaharz von Sandrock.

Untersuchungen über die Ueberjodsäure und ihre Salze;

von *Langlois* *).

Seit 1833, zu welcher Zeit die Ueberjodsäure durch Magnus und Ammermüller**) entdeckt wurde, sind nur wenige

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIV, 257.

**) Diese Annalen XI, 18. D. R.

Untersuchungen über dieselbe angestellt worden. Nur Rammelsberg *) und Bengieser **) haben einige Bemerkungen über ihre Darstellung mitgetheilt und über die Zusammensetzung einiger Salze, welche durch ihre Vereinigung mit Metalloxyden entstehen.

Ich hielt es für nützlich, diese Untersuchungen durch die Bestimmung des Wassergehalts der Säure zu vervollständigen, und durch das Studium der Salze, welche dieselbe mit unorganischen und mit organischen Basen bilden kann.

Die Ueberjodsäure ist eine fünffach-gewässerte Säure, und bildet Salze, in welchen die 5 Aequivalente Wasser ganz oder theilweise durch gleichviel Aequivalente Basis ersetzt sind. Sie ist fest, und krystallisirt in rhombischen Prismen, welche sehr zerfliefslich sind. Diese letztere Eigenschaft, welche schon von Bengieser angezeigt wurde, war von den Entdeckern dieser Säure nicht erkannt worden. Ehe ich den Wassergehalt der Krystalle bestimmte, liefs ich sie während mehrerer Tage über Schwefelsäure im luftleeren Raum. Sie wurden dann, in einer am einen Ende zugeschmolzenen Röhre, im Oelbade erwärmt. Bei 130° kamen sie ins Schmelzen und bei 200 bis 210° verloren sie alles Wasser und 2 Aequivalente Sauerstoff. Es blieb in der Röhre nur Jodsäure, welche bei dieser Temperatur nicht zersetzt wird.

I. 0,1855 Grm. Substanz verloren 0,0495, entsprechend 26,68 pC.
II. 0,2800 Grm. Substanz verloren 0,0750, entsprechend 26,78 pC.
III. 0,2850 Grm. Substanz verloren 0,0780, entsprechend 27,36 pC.
IV. 0,2502 Grm. Substanz verloren 0,0675, entsprechend 26,97 pC.

*) Diese Annalen XXVIII, 213. D. R.
**) Daselbst XVII, 254. D. R.

Diese Versuche ergeben im Mittel einen Gewichtsverlust von 26,94 pC. Nimmt man in der Ueberjodsäure 5 Aequivalente Wasser an, so berechnen sich hiernach 26,77 pC., welche Zahl der durch den Versuch ergebenen sehr nahe kommt.

Die krystallisirte Ueberjodsäure enthält somit 5 Aequivalente Wasser, welche in gewissen Verbindungen durch 5 Aequivalente Metalloxyd ersetzt werden können. **Rammelsberg** fand diese Zusammensetzung für die überjodsauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk, die erhalten wurden, indem die jodsauren Salze dieser Basen mäfsig erhitzt wurden. Die Constitution der Ueberjodsäure giebt Rechenschaft von dieser leichten Umwandlung der jodsauren Salze in fünffach-basische überjodsaure.

Diese Säure des Jods wird durch schweflige Säure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff augenblicklich zersetzt. Gegen Morphin verhält sie sich wie die Jodsäure; ist sie damit nur kurze Zeit in Berührung, so wird Jod frei und durch Stärkmehllösung angezeigt. Sie fällt Gerbsäurelösung, was die Jodsäure nicht thut; Ammoniak oder Aetzkali löst den Niederschlag, und die entstehende Flüssigkeit wird dunkelroth, was auf einer Oxydation der Gerbsäure beruht; das reducirte Jod verbindet sich mit dem Alkali. Gallussäure wird durch Ueberjodsäure nicht gefällt, aber die Erscheinung der Färbung tritt damit wie mit der Gerbsäure ein.

Die Ueberjodsäure ist nur wenig löslich in starkem Weingeist und in Aether; in dem ersteren löst sie sich merklich leichter als in dem letzteren. Zuletzt wird sie hierbei zu Jodsäure, welche man leicht erkennt an dem Niederschlag, den sie mit salpetersaurem Silberoxyd giebt, und an der Unlöslichkeit dieses Niederschlags in Salpetersäure.

Die Ueberjodsäure wird stets aus überjodsaurem Silberoxyd oder überjodsaurem Bleioxyd dargestellt, welche beiden Salze aus dem überjodsauren Natron erhalten werden.

Einige Bemerkungen über die Darstellung des zweifach-basischen überjodsauren Natrons sind hier vielleicht nicht ohne Nutzen.

Auf Grund der Einwirkung, welche zwischen den zusammengebrachten Körpern vor sich gehen sollte, empfiehlt man, 1 Aequivalent jodsaures Natron und 3 Aequivalente Aetznatron zu nehmen, und sie in möglichst wenig Wasser gelöst der Einwirkung eines Stroms von Chlorgas zu unterwerfen. Man begreift leicht, dafs man bei diesem Verfahren, wenn die Reaction ganz scharf vor sich ginge, 1 Aequivalent zweifach-basisches überjodsaures Natron JO_7, 2 NaO, 3 HO und 2 Aequivalente Chlornatrium erhalten müfste. Die Reaction geht indefs nicht ganz in dieser Weise vor sich; in der Lösung, in welche man das Chlor einleitet, bleibt immer ein Ueberschufs von jodsaurem Natron, etwa die Hälfte der angewendeten Menge. Die angemessensten Verhältnisse sind gleiche Gewichtstheile Natron und jodsaures Natron. Bei genauer Befolgung dieser Angaben erhielt ich stets viel überjodsaures Natron, namentlich wenn ich die Vorsicht gebrauchte, erst das Aetznatron zu lösen und dann dieser Lösung das jodsaure Natron zuzusetzen, um eine sehr concentrirte Auflösung zu erhalten, welche ich nach dem Filtriren in einen Glasballon brachte, der in Wasser von einer seinem Siedepunkt nahen Temperatur sich befand. Unter diesen Umständen geht die Einwirkung rasch vor sich, und jede Blase Chlorgas bewirkt in der fast siedenden Flüssigkeit eine Ausscheidung von überjodsaurem Natron.

Mittelst dieses Salzes bereitet man, durch doppelte Zersetzung, die überjodsauren Salze von Silberoxyd und Bleioxyd, welche ihrerseits zur Darstellung der Ueberjodsäure dienen. Es ist in Wasser nur wenig löslich, löst sich aber darin leicht auf Zusatz einiger Tropfen reiner, von salpetriger Säure freier Salpetersäure. Auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd oder salpetersaurem Bleioxyd entsteht in dieser Lösung ein unlösliches überjodsaures Salz eines dieser Metalloxyde. Das so erhaltene

überjodsaure Silberoxyd ist, wie Magnus und Ammermüller richtig angegeben haben, zusammengesetzt nach der Formel :

$$JO_7, 2\,AgO, 3\,HO.$$

Es löst sich vollständig in Salpetersäure, und bei dem Eindampfen der Lösung im Wasserbade scheiden sich orangegelbe Krystalle aus, welche kein Wasser enthalten und nur 1 Aequivalent Oxyd an der Stelle von 2. Dieses letztere Salz giebt bei der Behandlung mit kaltem destillirtem Wasser an dieses reine Ueberjodsäure ab, welche Lösung man im Anfang ohne Zersetzung bei der Hitze des siedenden Wassers concentriren kann; aber später mufs die Concentration im leeren Raume der Luftpumpenglocke über Schwefelsäure beendigt werden. Die so dargestellte Ueberjodsäure giebt Krystalle, welche niemals auch nur die geringste Spur Jodsäure einschliefsen. Dies ist nicht ganz der Fall, wenn man das von Bengieser angegebene Verfahren befolgt, überjodsaures Bleioxyd mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln. Die so erhaltene Säure — selbst wenn man mit Vorsicht und nur bei unter 100° liegenden Temperaturen arbeitet — ist immer mit einer kleinen Menge Jodsäure gemengt. Ich trug auch Sorge, nur die zur Zersetzung gerade nothwendige Menge Schwefelsäure anzuwenden, um die Ueberjodsäure zu isoliren. Ich arbeitete in dieser Beziehung mit um so mehr Sicherheit, da ich die Zusammensetzung des überjodsauren Bleioxyds nach meinen eigenen Analysen kannte. Die Formel des letztern ist :

$$JO_7, 3\,PbO, 2\,HO.$$

Es bildet sich rasch, und die Einwirkung geht vollständig vor sich, wenn man 1 Aequivalent zweifach-basisches überjodsaures Natron in Wasser gelöst mit 3 Aequivalenten salpetersaures Bleioxyd zusammenbringt. Man scheidet die Ueberjodsäure daraus leicht ab, indem man es, noch wasserhaltig, der Einwirkung von 3 Aequivalenten gewöhnlicher Schwefel-

säure unterwirft. Die nach diesem Verfahren erhaltene Ueberjodsäure enthält stets etwas Jodsäure, während die aus überjodsaurem Silberoxyd bereitete, wie schon bemerkt, vollkommen rein ist.

Auch die von Rammelsberg angezeigte Umwandlung des jodsauren Baryts zu überjodsaurem, durch Erhitzen, kann zur Darstellung der Ueberjodsäure benutzt werden, indem man das letztere Salz mittelst Schwefelsäure zersetzt; aber dieses Verfahren ist von einem beträchtlichen Verlust an Jod begleitet, was seiner Anwendung stets im Wege stehen wird. Doch habe ich mich überzeugt, dafs die Ueberjodsäure sich von dem Baryt leicht mittelst Schwefelsäure trennen läfst.

Verbindung der Ueberjodsäure mit Natron. — Es wurde bereits angegeben, dafs das Chlor, indem es in eine fast siedende Lösung von jodsaurem Natron und Aetznatron eintritt, eine Ausscheidung von basischem überjodsaurem Natron bewirkt.

Die Entdeckung dieses Salzes verdanken wir Magnus und Ammermüller, welche die Zusammensetzung desselben genau kennen gelehrt haben. Es zeigt einige bemerkenswerthe Eigenschaften, welche durch neue Versuche nochmals darzuthun nicht ohne Interesse schien. So wird es nur theilweise zersetzt, wenn man es in einer Glasröhre oder Glasretorte bis zum Rothglühen erhitzt. Seine Zusammensetzung ist dieselbe wie die der Ueberjodsäure; nur sind in ihm 2 Aequivalente Wasser der Säure durch 2 Aequivalente Basis ersetzt. Seine Formel ist mithin :

$$JO_7, 2\,NaO, 3\,HO.$$

Wird dieses Salz auf 200° erhitzt, so verändert es sich nicht; das Wasser bleibt in Verbindung. Bei Rothglühhitze, wie diese durch eine Lampe mit doppeltem Luftzug hervorgebracht wird, verliert es Gewichtsmengen, welche im Allgemeinen constant sind.

I.	1,2200	Grm.	Substanz	verloren	0,3300	Grm.	= 27,04	pC.
II.	0,4135	„	„	„	0,1125	„	„ 27,20	„
III.	0,4650	„	„	„	0,1250	„	„ 26,88	„
IV.	0,4180	„	„	„	0,1150	„	„ 27,51	„

Nimmt man an, was in der That der Fall ist, dafs der ganze Gewichtsverlust von dem Wasser und 6 Aequivalenten Sauerstoff herrührt, so berechnen sich nach der Zusammensetzung des Salzes dafür 27,55 pC., welche Zahl dem Mittel der obigen Versuchsresultate, 27,16, sehr nahe kommt. Diese Thatsachen, welche schon von den Entdeckern der Ueberjodsäure beobachtet wurden, führen dazu, dem Rückstand eine sehr bemerkenswerthe Zusammensetzung zuzuschreiben. Die folgende Gleichung giebt Rechenschaft über die Erscheinung:

$$JO_7, 2\,NaO, 3\,HO = JO, 2\,NaO + 6\,O + 3\,HO.$$

Die Eigenschaften dieses Rückstandes machen es glaublicher, dafs seine Zusammensetzung JO_3, 3 NaO + JNa ist. Es würde sich also ein jodigsaures Salz gemengt mit Jodmetall bilden, welches den entfärbenden chlorigsauren Salzen entsprechend wäre. Man kann die Bildung desselben in folgender Weise erklären:

$$2\,(JO_7, 2\,NaO, 3\,HO) = JO_3, 3\,NaO, JNa + 12\,O + 6\,HO.$$

Wird dieses jodigsaure Salz der freien Luft ausgesetzt gelassen, so absorbirt es Wasser und Kohlensäure und überzieht sich mit Jod. Es ist in Wasser kaum löslich, aber in Berührung mit dieser Flüssigkeit färbt es sich bald gelb und stöfst einen safranartigen Geruch aus, welcher ziemlich an den des Jods erinnert; da die Zersetzung jeden Tag durch die Einwirkung der Kohlensäure der Atmosphäre befördert wird, schreitet sie vor, und eine gröfsere Menge Jod wird in Freiheit gesetzt. Es verhält sich an der Luft gerade so, wie der chlorigsaure Kalk.

Es wird auch augenblicklich zersetzt durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, schweflige Säure, Essigsäure, Wein-

säure und Chlor. Dieses letztere Verhalten zeigt wohl, dafs das jodigsaure Salz Jodmetall enthält, denn sonst wäre es nicht leicht, die reducirende Einwirkung des Chlors auf eine Sauerstoffsäure des Jods zu erklären. Zuletzt verliert dieses jodigsaure Salz allen seinen Sauerstoff, wenn es in einem Platintiegel heller Rothglühhitze ausgesetzt wird.

Einfach-basisches überjodsaures Natron. — Nach Magnus und Ammermüller enthielte dieses Salz kein Krystallisationswasser und hätte es die Zusammensetzung JO_7, NaO. In solchem Salz, welches während mehrerer Tage im leerem Raum über Schwefelsäure gestanden hatte und erst dann analysirt wurde, fand ich 1 Aequivalent Basis und aufserdem 4 Aequivalente Wasser, wonach also auch es, wie das zweifach-basische überjodsaure Natron, eine Zusammensetzung hat, welche der der krystallisirten Ueberjodsäure entsprechend ist.

Wir erhielten es nach dem gewöhnlichen Verfahren, nämlich durch Sättigung des zweifach-basischen überjodsauren Natrons mit Ueberjodsäure. Ungeachtet der Anwendung eines Ueberschusses von überjodsaurem Natron behält doch die Flüssigkeit stets saure Reaction. Diese Flüssigkeit gab, nachdem sie bei 50 bis 60° concentrirt worden war, rhombische Krystalle, welche Lackmustinctur merklich rötheten.

Bei der Annahme, die Zusammensetzung des einfach-basischen überjodsauren Natrons sey JO_7, NaO, 4 HO, müfste es bei der Einwirkung der Wärme 14,40 pC. Wasser verlieren. Der Versuch gab mir, für eine Temperatur von 140°, 14,47 pC. Bei der Hitze einer Lampe mit doppeltem Luftzug war der Verlust an Sauerstoff und Wasser 37,20 pC.; die theoretische Berechnung giebt 36,80. Der Rückstand besteht ausschliefslich aus neutralem Jodnatrium.

Einfach-basisches überjodsaures Kali. — Magnus und Ammermüller bezeichnen dieses Salz als neutrales überjodsaures Kali, wohl nur defshalb, weil es für Ein Aequivalent

Basis enthält, denn es reagirt nicht neutral; es röthet ziemlich stark Lackmuspapier. Da es durch eine Säure gebildet wird, welche 5 Aequivalente Hydratwasser enthält, kann dies auch nicht wohl anders der Fall seyn.

Ich stellte das Salz dar, indem ich einen Strom von Chlorgas in eine Lösung von jodsaurem Kali und Aetzkali einleitete. Auf diese Art erhält man prismatische Krystalle, welche in Wasser nur wenig löslich sind, doch hinreichend, dafs die Lösung eine merkliche Einwirkung auf Lackmus ausübt. Sie enthalten kein Krystallisationswasser. Ihre Zusammensetzung ist ausgedrückt durch die Formel KO, JO_7. Man mufs daraus durch Einwirkung der Wärme erhalten:

Jodkalium	72,53
Sauerstoff	27,47.

Der Versuch ergab mir

Jodkalium	71,95
Sauerstoff	28,05.

Ueberjodsaures Lithion. — Ueberjodsaures Lithion, welches man bisher noch nicht dargestellt hatte, wird leicht erhalten, indem man das kohlensaure Salz dieser Base mit Ueberjodsäure behandelt. Die Lösung, bei gelinder Wärme eingedampft, giebt eine krystallinische Masse, welche sich vollständig in Wasser wieder auflöst. Werden die Krystalle im luftleeren Raume getrocknet und in einer Glasröhre auf Rothglühhitze gebracht, so entwickelt sich aus ihnen nach einander Wasser, Sauerstoff und Jod. Die Zersetzung ist indefs bei diesem Hitzegrad nicht vollständig; der Rückstand giebt in Berührung mit schwefliger Säure noch Jod. Es scheint sich in diesem Falle, wie wir es später für die überjodsauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk sehen werden, fünffach-basisches überjodsaures Salz zu bilden, welches sich erst bei Hellrothglühhitze zersetzt.

Einfach-basisches überjodsaures Ammoniumoxyd. — Wird eine Lösung von Ueberjodsäure zu Ammoniakflüssigkeit gesetzt, so bildet sich sogleich ein Niederschlag, welcher in einer grofsen Menge Wasser löslich ist. Die so entstehende Flüssigkeit giebt bei vorsichtigem Eindampfen gut ausgebildete Krystalle, deren Form ein rhombisches Prisma zu seyn scheint. Sie röthen Lackmuspapier und lösen sich leicht in Wasser, welchem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt wurden. Salpetersaures Silberoxyd bringt in dieser Lösung einen orangegelben Niederschlag hervor, welcher in Salpetersäure vollkommen löslich ist.

Bei dem Erhitzen in einer Glasröhre zersetzen sich die Krystalle des überjodsauren Ammoniumoxyds unter Explosion. Ihre Zusammensetzung ist nach meiner Analyse JO_7, NH_4O, 4 HO. Für 100 Gewichtstheile sollte man nach der Theorie erhalten :

Jod	52,58
Ammoniak	6,94.

Der Versuch ergab :

Jod	53,33
Ammoniak	6,60.

Ueberjodsaure Salze von Baryt. — Zwei dieser Salze wurden von Rammelsberg entdeckt und analysirt. Das eine hat die Zusammensetzung JO_7, 5 BaO; seine Zusammensetzung entspricht der der krystallisirten Ueberjodsäure, so dafs die in dieser enthaltenen 5 Aequivalente Wasser durch 5 Aequivalente Basis ersetzt sind. Das andere hat gleichfalls eine bemerkenswerthe Zusammensetzung; der Baryt ersetzt darin nur die Hälfte des in der krystallisirten Säure enthaltenen Wassers, so dafs das Salz die Zusammensetzung 2 JO_7, 5 BaO, 5 HO besitzt.

Es giebt noch ein drittes Salz, welches ich erhielt, indem ich eine Lösung von zweifach-basischem überjodsaurem Natron

in Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren, mit Barytwasser behandelte. Es bildet sich in Form eines weifsen Niederschlags, welchen ich auf einem Filter sammelte und auswusch. Vor der Analyse wurde es bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Der Gehalt an Baryt wurde als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

I. 0,330 Grm. überjodsaurer Baryt gaben 0,208 schwefelsauren Baryt oder 63,03 pC.

II. 0,345 Grm. derselben Substanz gaben 0,219 schwefelsauren Baryt oder 63,45 pC.

Unter Annahme der Formel JO_7, 2 BaO, 3 HO für dieses überjodsaure Salz berechnen sich 62,55 schwefelsaurer Baryt für 100 Gewichtstheile des Salzes. Diese Zusammensetzung wird durch noch andere Resultate bestätigt, die sich bei dem Erhitzen des Salzes in einer Glasretorte oder einem Platintiegel auf Rothglühhitze ergeben. Hierbei entwickelt sich Wasser, Sauerstoff und Jod, und man erhält ein überjodsaures Salz mit 5 Aequivalenten Basis, ähnlich demjenigen, welches Rammelsberg bei mäfsigem Erhitzen von jodsaurem Baryt sich bilden sah. Man kann von dieser Erscheinung durch folgende Gleichung sich Rechenschaft geben:

$$5\,(JO_7, 2\,BaO, 3\,HO) = 2\,(JO_7, 5\,BaO) + 3\,J + 21\,O + 15\,HO.$$

100 Gewichtstheile müssen 62,30 fünffach-basischen überjodsauren Baryt geben. In zwei Versuchen erhielt ich 61,83 und 61,55. Dafs der Rückstand wirklich diese Zusammensetzung besitzt, läfst sich durch die Gewichtsmenge schwefelsauren Baryts darthun, welche bei der Behandlung desselben mit Schwefelsäure entsteht. In einem Tiegel und unter Anwendung von Hitze erhielt ich so von 100 Gewichtstheilen Rückstand 103,88 Gewichtstheile schwefelsauren Baryt in einem Versuch und 103,28 in einem zweiten. Theoretisch berechnen sich 103,04, was mit den durch den Versuch ergebenen Zahlen ganz in Einklang steht.

Ueberjodsaurer Strontian. — Man erhält ihn wie den überjodsauren Baryt, durch Fällung einer Lösung von zweifach-basischem überjodsaurem Natron mit Strontianwasser; er hat dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung. Bei Rothglühhitze wird er zu fünffach-basischem überjodsaurem Salz. Als er auf dieselbe Art, wie das Barytsalz, durch Behandlung mit Schwefelsäure, analysirt wurde, erhielt ich von 100 Gewichtstheilen 59,20 schwefelsauren Strontian, anstatt 58,64, welche sich bei Annahme der Formel JO_7, 2 SrO, 3 HO berechnen. Die Differenz zwischen diesen beiden Zahlen ist so unerheblich, dafs man wohl diese Formel als den wahren Ausdruck der Zusammensetzung des überjodsauren Strontians betrachten kann.

Ueberjodsaurer Kalk. — Ich bereitete ihn durch Zusatz von salpetersaurem Kalk zu einer Lösung von einfach-basischem überjodsaurem Natron. Der entstehende weifse Niederschlag zeigt unter dem Mikroscop betrachtet krystallinische Beschaffenheit. Er verhält sich bei Einwirkung der Wärme wie der überjodsaure Baryt und der überjodsaure Strontian; es entwickeln sich Wasser, Sauerstoff und Jod, und der Rückstand enthält 1 Aequivalent Säure und 5 Aequivalente Kalk. Seine Zusammensetzung ist JO_7, 2 CaO, 3 HO. 100 Gewichtstheile wurden bei 100° getrocknet und dann mit Schwefelsäure behandelt, wobei 44,93 wasserfreier schwefelsaurer Kalk erhalten wurden; nach der Formel berechnen sich 45,35.

Ueberjodsaure Magnesia. — Diese ist allzu löslich, als dafs man sie durch doppelte Zersetzung, mittelst einer Lösung von einfach-basischem überjodsaurem Natron und eines löslichen Magnesiasalzes, erhalten könnte. Ich habe sie direct aus Ueberjodsäure und kohlensaurer Magnesia dargestellt, welche dabei gänzlich zu unlöslichem überjodsaurem Salz wird, das aber bei einem Ueberschufs von Säure sich wieder löst. Dieses überjodsaure Salz besteht aus kleinen prismatischen Krystallen,

welche unter dem Mikroscop sehr deutlich erkennbar sind. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet bleiben sie durchsichtig und haben sie die Zusammensetzung JO_7, 2 MgO, 3 HO + 9 HO. Bei 100° verlieren sie 9 Aequivalente Wasser, verwittern, und nehmen sie die Zusammensetzung an, welche fast für alle überjodsauren Salze nachgewiesen wurde. Man hat dann wieder ein Salz mit 5 Aequivalenten Basis, JO_7, 2 MgO, 3 HO.

I. 0,195 Grm. Substanz gaben 0,033 Magnesia, oder 16,92 pC.

II. 0,168 Grm. derselben Substanz gaben 0,028 Magnesia, oder 16,66 pC.

III. 0,102 Grm. derselben Substanz gaben 0,017 Magnesia, oder 16,66 pC.

IV. 0,288 Grm. derselben Substanz gaben 0,047 Magnesia, oder 16,32 pC.

Ich erhielt diese Resultate, indem ich das Salz bis zum Hellrothglühen in einem Platintiegel erhitzte, in welchem dann nur Magnesia zurückblieb. Manchmal wurde letztere in Form des schwefelsauren Salzes bestimmt. Was das Jod betrifft, so wurde es so bestimmt, dafs das überjodsaure Salz in einem Porcellantiegel mit reinem kohlensaurem Kali geglüht wurde, wo sich Jodkalium bildete, welches mittelst salpetersauren Silberoxyds in Jodsilber übergeführt wurde.

I. 0,203 Grm. überjodsaure Magnesia gaben 0,190 Jodsilber und 0,147 Ueberjodsäure, d. i. 72,41 pC.

II. 0,196 Grm. derselben Substanz gaben 0,181 Jodsilber und 0,141 Ueberjodsäure, d. i. 72,94 pC.

100 Theile überjodsaure Magnesia geben bei Zugrundelegung der Formel JO_7, 2 MgO, 3 HO:

Magnesia	16,54
Ueberjodsäure	72,72.

Ueberjodsaures Zinkoxyd. — Man erhält es, indem man wasserhaltiges kohlensaures Zinkoxyd mit Ueberjodsäure be-

handelt. Das gebildete überjodsaure Salz hat das Ansehen eines körnigen Pulvers, welchem kein kohlensaures Salz beigemengt ist, wenn man die Vorsicht gebrauchte, einen schwachen Ueberschufs von Ueberjodsäure anzuwenden. Es löst sich leicht in reinem Wasser, welchem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind. Die Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, welcher in Salpetersäure vollkommen löslich ist. Die Formel des überjodsauren Zinkoxyds ist JO_7, 4 ZnO, HO.

	berechnet	gefunden
Ueberjodsäure	51,96	51,23
Zinkoxyd	45,49	46,20
Wasser	2,55	—

Dieses überjodsaure Salz, mit 4 Aequivalenten Basis, löst sich bei Mitwirkung überschüssiger Säure leicht in Wasser. Die bei gelinder Wärme eingedampfte Lösung giebt blätterige Krystalle, deren Zusammensetzung durch die Formel 2 JO_7, 3 ZnO, 7 HO ausgedrückt ist. Es findet also in diesem Falle Bildung eines anderthalbfach-basischen Salzes statt.

Verhalten zu Manganoxydul und Eisenoxydul. — In Gegenwart dieser Oxydule wird die Ueberjodsäure zu Jodsäure. Aufser dieser Einwirkung findet Bildung eines Niederschlags von jodsaurem Manganoxyd oder jodsaurem Eisenoxyd statt.

Ueberjodsaures Bleioxyd. — Wie schon bemerkt, stellt man dieses Salz dar durch Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd zu einer Lösung von zweifach-basischem überjodsaurem Natron. Das überjodsaure Bleioxyd schlägt sich nieder in Form kleiner mit einander vereinigter Krystalle, welche unter dem Mikroscop sehr deutlich sichtbar aber schwer genauer zu beschreiben sind. Sie lösen sich rasch in Wasser auf, welchem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind. Nach dem Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure können sie auf 120 bis 130° erhitzt werden, ohne an Gewicht zu verlieren. Das Krystallisationswasser entweicht daraus erst dann, wenn die

Temperatur hoch genug ist, das Salz zu zersetzen. Werden sie in einer am einen Ende zugeschmolzenen Röhre in der Flamme einer Lampe mit doppeltem Luftzug erhitzt, so verlieren sie Wasser, Sauerstoff und Jod, und lassen als Rückstand eine bestimmte Verbindung von Jodblei und Bleioxyd, deren Zusammensetzung durch die Formel $PbJ, 5\,PbO$ ausgedrückt ist. Diese Verbindung ist indefs bereits bekannt. Ihre Bildung erklärt sich leicht, wenn man annimmt (was weiter unten bewiesen werden wird), dafs das überjodsaure Bleioxyd die Zusammensetzung $JO_7, 3\,PbO, 2\,HO$ hat. Folgende Resultate erhielt ich bei meinen Versuchen:

I. 0,670 Grm. Substanz verloren bei Rothglühhitze 0,172 J oder 25,67 pC.

II. 0,815 Grm. Substanz verloren bei Rothglühhitze 0,210 J oder 25,78 pC.

III. 0,362 Grm. Substanz verloren bei Rothglühhitze 0,346 (?) J oder 25,40 pC.

Der Verlust berechnet sich zu 26,40 pC., wenn, wie es wahrscheinlich ist, der Vorgang folgendermafsen stattfindet:

$$2\,(JO_7, 3\,PbO, 2\,HO) = PbJ, 5\,PbO + 15\,O + J + 4\,HO.$$

Ich bestimmte das Bleioxyd in dem überjodsauren Salze, indem ich dieses mit Schwefelsäure behandelte, um schwefelsaures Bleioxyd zu erhalten.

I. 0,905 Grm. Substanz gaben 0,705 schwefelsaures Bleioxyd oder 84,30 pC.

II. 0,655 Grm. Substanz gaben 0,547 schwefelsaures Bleioxyd oder 83,51 pC.

III. 0,643 Grm. Substanz gaben 0,540 schwefelsaures Bleioxyd oder 83,98 pC.

IV. 0,742 Grm. Substanz gaben 0,627 schwefelsaures Bleioxyd oder 84,50 pC.

V. 0,530 Grm. Substanz gaben 0,442 schwefelsaures Bleioxyd oder 83,96 pC.

Das Mittelresultat ist 84,05 pC., welche Zahl sich sehr der Zahl 84,70 nähert, welche sich berechnet, wenn man für das überjodsaure Bleioxyd die Formel JO_7, 3 PbO, 2 HO annimmt.

Um die Menge Jod zu bestimmen, welche in dem überjodsauren Bleioxyd enthalten ist, wendete ich verschiedene Mittel an. Eins derselben besteht darin, das Salz der Einwirkung einer siedenden Lösung von Aetzkali zu unterwerfen, aber auf diese Art erhält man nicht sehr genaue Resultate; das Aetzkali bemächtigt sich unter diesen Umständen der Ueberjodsäure nicht vollständig. Es bildet sich auch Bleihyperoxyd, in Folge der Einwirkung des Bleioxydhydrats auf das überjodsaure Kali, welches letztere dabei zu jodsaurem Kali wird.

Hingegen läfst sich das Jod in dem überjodsauren Kali sehr gut in der Art bestimmen, dafs man dieses Salz bei Rothglühhitze der Einwirkung von reinem kohlensaurem Kali aussetzt. Man löst die geglühte Masse in Wasser und filtrirt die Flüssigkeit. Auf Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bildet sich zuerst ein gelber Niederschlag von Jodsilber und später ein weifser, welcher durch das kohlensaure Kali, das immer im Ueberschufs vorhanden ist, hervorgebracht wird. Man kann mit dem Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd aufhören, sobald man weifsen Niederschlag sich bilden sieht, denn dieser ist ein sicheres Zeichen, dafs die Flüssigkeit kein Jodkalium mehr enthält.

Ich erhielt, als Resultat mehrerer Versuche, 42,20 Jodsilber aus 100 Theilen überjodsauren Bleioxyds. Diese Gewichtsmenge Jodsilber entspricht 23,27 Jod oder 33,54 Ueberjodsäure. Theoretisch berechnen sich 34,13 pC.

Wir können somit für die Zusammensetzung des überjodsauren Bleioxyds folgende Zusammenstellung machen :

	berechnet	gefunden
3 Aequivalente Bleioxyd	62,49	61,83
1 Aequivalent Ueberjodsäure	34,13	33,54
2 Aequivalente Wasser	3,38	—

Wie man sieht, begnügte ich mich, das Vorhandenseyn des Wassers darzuthun, ohne die Menge desselben direct zu bestimmen. Diese Bestimmung war unnöthig, weil der Gehalt an Bleioxyd und an Säure ermittelt wurde. Von den 5 Aequivalenten Wasser in der Säure sind in diesem Salz nur 3 durch 3 Aequivalente Bleioxyd ersetzt.

Ueberjodsaures Kupferoxyd. — Man erhält dieses Salz drrch doppelte Zersetzung, indem man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch einfach-basisches überjodsaures Natron fällt. In der Flüssigkeit bleibt eine ziemlich erhebliche Menge desselben gelöst. Mit weniger Verlust stellt man es so dar, dafs man wasserhaltiges kohlensaures Kupferoxyd mit schwach überschüssiger Ueberjodsäure behandelt. In diesem Falle tritt die Ueberjodsäure an die Stelle der Kohlensäure, ohne dafs das sich bildende überjodsaure Salz sich auflöst. Das Salz, mag es nach dem ersten oder dem zweiten Verfahren dargestellt seyn, hat stets dieselbe Zusammensetzung, $4\,CuO,\,HO,\,JO_7$.

Für 100 Theile :

	berechnet	gefunden
Ueberjodsäure	52,16	51,90
Kupferoxyd	45,27	45,54
Wasser	2,57	—

Ueberjodsaure Verbindungen des Silberoxyds. — Ich habe auch das einfach-basische und das zweifach-basische überjodsaure Silberoxyd untersucht. Das letztere bildet Krystalle, rhombische Prismen; diese Krystalle enthalten aufser den 2 Aequivalenten Basis auch 3 Aequivalente Wasser. Die Analyse dieser beiden überjodsauren Salze hat den von Magnus

und Ammermüller gefundenen Resultaten Nichts hinzugefügt.

Einwirkung der Ueberjodsäure auf die organischen Basen.

Der ursprüngliche Zweck, weshalb ich mich mit der Untersuchung der Ueberjodsäure beschäftigte, war zu erforschen, wie sich diese Säure gegen organische Basen verhält. In dieser Richtung hatten Magnus und Ammermüller keine Forschungen angestellt. Die Ueberjodsäure vereinigt sich nur schwierig mit den organischen Basen, und die hierbei entstehenden Verbindungen zersetzen sich schnell. Die Schwierigkeit, wohl bestimmte Verbindungen hervorzubringen, hätte mich diese Arbeit aufgeben lassen, wenn ich nicht geglaubt hätte, diesen Gegenstand mit vollständigeren Untersuchungen über die allgemeinen Eigenschaften dieser Säure in Zusammenhang bringen zu können. In der That sind meine ersten Versuche, Salze der organischen Basen mit Ueberjodsäure hervorzubringen, schon vor mehreren Jahren angestellt worden; während dieser Zeit sind auch andere, den meinigen ähnliche Versuche unternommen worden. Bödeker d. j. *) suchte die Ueberjodsäure mit organischen Basen zu vereinigen; es glückte ihm indefs nur mit dem Strychnin, eine wohl bestimmte Verbindung zu erhalten. Ich selbst hatte gleich bei meinen ersten Versuchen die leicht vor sich gehende Einwirkung zwischen dieser Base und der Ueberjodsäure wahrgenommen, und Krystalle von der Form sehr langer Nadeln erhalten. Obgleich die Verbindung mit den anderen Basen schwierig vor sich geht, ist sie doch nicht unmöglich, wenn die Base in dem Augenblick, wo sie mit der Säure vereinigt werden soll, in Alkohol gelöst ist.

---

*) Diese Annalen LXXI, 64. D. R.

Ueberjodsaures Chinin. — Meine ersten Versuche stellte ich an mit wasserhaltigem, aus schwefelsaurem Salz durch Ammoniak frisch gefälltem Chinin. Ich behandelte es mit einer Lösung von Ueberjodsäure, die indefs dadurch niemals ganz vollständig gesättigt wurde, obgleich es in schwachem Ueberschufs angewendet wurde. Diese Sättigung mufs bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, denn wenn die Wärme ein wenig gesteigert wird, oxydirt die Säure die Base und verwandelt sich dabei in Jodsäure. Die Concentration der Auflösung von überjodsaurem Chinin geht sehr gut im leeren Raume über Schwefelsäure vor sich; verweilt die Flüssigkeit einige Zeit in diesem, so bedeckt sie sich mit einer Substanz von öligem Aussehen, welche in ähnlicher Weise klebt wie Terpentin. Diese Substanz nimmt bald an Dichte zu, fällt auf den Boden des Gefäfses und zeigt sich, wenn alles Wasser verdunstet ist, in Form kleiner Krystalle. Werden diese Krystalle auf einem Platinblech erhitzt, so zersetzen sie sich unter Explosion und hinterlassen nur eine schwache Spur von Kohle Sie sind sehr löslich in Wasser; die Lösung giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, in Salpetersäure vollständig löslichen Niederschlag, was beweist, dafs die Ueberjodsäure noch keine Veränderung erlitten hat. Nach einer gewissen Zeit ist dies nicht mehr der Fall; ein grofser Theil der Säure hat dann Sauerstoff verloren, und die ursprünglich weifsen Krystalle haben eine bräunliche Färbung angenommen.

Das wenig Befriedigende dieser Resultate veranlafste mich, eine andere Methode in Anwendung zu bringen, welche in der Sättigung zweier alkoholischen Lösungen, der Säure und der Basis, besteht. Nach der Sättigung mufs die Flüssigkeit zur Verdunstung in einen auf 30 bis 40° erwärmten Raum gebracht werden. Bei dem Verdunsten des Alkohols bilden sich kleine rundliche Massen, von deren Mittelpunkt eine grofse Anzahl nadelförmiger Krystalle ausgeht. Diese Krystalle sind wenig

löslich in Wasser, sie lösen sich aber leicht darin auf unter Mitwirkung einiger Tropfen Salpetersäure. Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd bringen in dieser Lösung Niederschläge hervor. Der durch salpetersaures Silberoxyd hervorgebrachte ist gelb und in Salpetersäure löslich, was beweist, dafs die Ueberjodsäure nicht von Jodsäure begleitet ist.

Ich analysirte das überjodsaure Chinin, indem ich es der Einwirkung einer Lösung von schwefliger Säure unterwarf, mit der Vorsicht, nicht mehr von dieser Lösung anzuwenden, als eben zur Umwandlung der Ueberjodsäure in Jodwasserstoff nöthig ist. Ich setzte dann salpetersaures Silberoxyd zu der Flüssigkeit, um das Jod als Jodsilber zu fällen; dieses wurde dann auf einem Filter gesammelt, und mit siedendem Wasser ausgewaschen, welches etwas Salpetersäure enthielt. In dem Filtrat war das Chinin und das überschüssig zugesetzte salpetersaure Silberoxyd enthalten; das letztere Metall wurde mittelst Salzsäure, das Chinin mittelst Ammoniak abgeschieden.

0,500 Grm. überjodsaures Chinin, welches bei 40° getrocknet worden war, gaben

0,160 Jodsilber entsprechend 0,1268 Ueberjodsäure
0,2313 Chinin
(aus dem Verlust) 0,1419 Wasser.

Dieses Salz bestünde hiernach aus 1 Aequivalent Ueberjodsäure, 1 Aequivalent Chinin und 22 Aequivalenten Wasser,

$$C_{38}\ H_{24}\ N_2\ O_4\ HO,\ JO_7 + 22\ HO.$$

In der That geben die oben angeführten Resultate und die eben aufgestellte Formel folgende Zahlen für 100 Gewichtstheile:

	berechnet	gefunden
Ueberjodsäure	26,05	25,36
Chinin	45,73	46,25
Wasser	28,22	—

0,530 desselben Salzes, aber bei 100° getrocknet, gaben 0,1860 Jodsilber, entsprechend

			berechnet
0,1463 Ueberjodsäure	= 27,60	pC.	28,22
0,2650 Chinin	= 50,00	„	49,53
0,1187 Wasser	= 22,40	„	22,25.

Bei dieser Temperatur getrocknet enthält somit das überjodsaure Chinin 4 Aequivalente Wasser weniger, und seine Formel ist :

$$C_{38}\ H_{24}\ N_2\ O_4\ HO,\ JO_7 + 18\ HO.$$

Verhalten des Cinchonins. — Diese Base verhält sich gegen Ueberjodsäure nicht ganz so wie das Chinin. Sie sättigt diese Säure nur sehr schwierig, und die Flüssigkeit röthet stets Lackmus. Bei dem Eindampfen im leeren Raume über Schwefelsäure zeigt diese Flüssigkeit etwa dieselben Erscheinungen wie eine saure Auflösung von überjodsaurem Chinin; sie läfst eine harzartige Substanz von den klebenden Eigenschaften des Terpentins sich ausscheiden. Wenn alles Wasser abgedunstet ist, läfst das Mikroscop inmitten dieser Substanz eine Menge prismatischer Krystalle sehen. Nach einiger Zeit werden diese Krystalle gelb, und die in ihnen enthaltene Säure ist zu Jodsäure geworden. Die oxydirende Einwirkung der Ueberjodsäure giebt sich viel eher bei dem Cinchonin als bei dem Chinin kund.

Man erreicht indefs die Sättigung der Ueberjodsäure durch das Cinchonin bei Befolgung desselben Verfahrens, welches für das Chinin angegeben wurde, nämlich bei Zusatz einer alkoholischen Lösung von Ueberjodsäure zu alkoholischer Lösung von Cinchonin. Die so entstehende neutrale Flüssigkeit giebt, bei gelinder Wärme eingedampft, kurze prismatische Krystalle, welche sich an der Luft verändern, sobald sie nicht mehr von Flüssigkeit bedeckt sind. Bei etwas länger dauernder Berührung mit der Luft färben sie sich gelblich und die

Ueberjodsäure ist dann grofsentheils in Jodsäure umgewandelt. Die Reduction kann vollständig seyn, denn Salpetersäure und Stärkmehl weisen die Anwesenheit eines jodwasserstoffsauren Salzes nach.

Verhalten des Morphins. — Das Morphin wirkt, wie schon bemerkt, auf die Ueberjodsäure wie auf die Jodsäure ein. Jod wird in Freiheit gesetzt, und ein Theil dieses Jods verbindet sich mit der organischen Base zu jodwasserstoffsaurem Salz.

Verhalten des Strychnins. — Wird das Strychnin geradezu oder nach vorgängiger Lösung in Alkohol mit Ueberjodsäure behandelt, so giebt die im leeren Raume eingedampfte Auflösung voluminöse Krystalle. Diese Krystalle haben die Form eines sechseitigen, durch vierflächige Pyramiden begrenzten Prismas. Auf einem Platinblech erhitzt zersetzen sie sich ohne Explosion, unter Hinterlassung eines schwachen schwarzen Rückstandes. In Wasser gelöst geben sie mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, welcher in Salpetersäure vollständig löslich ist. Die Lösung des überjodsauren Strychnins färbt sich nie roth, wie man dies bei der Lösung des jodsauren Salzes derselben Base stets wahrnimmt.

Verhalten des Brucins. — Die Ueberjodsäure verbindet sich leichter mit dem Brucin, wenn es in Alkohol gelöst ist, als wenn man es pulverförmig anwendet. Bei dem Eindampfen der Lösung bei 30 bis 40° erhält man schöne farblose Nadeln, die auf einem Platinblech über der Spirituslampe erhitzt sich unter schwachem Geräusch zersetzen. Als Rückstand bleibt nur eine Spur von Kohle.

Verhalten des Veratrins. — Die Verbindung dieser Base mit der Ueberjodsäure geht namentlich unter Mitwirkung des Alkohols vor sich, in welchem sie sich sehr leicht auflöst. Zur vollständigen Sättigung braucht sie nur eine kleine Menge Säure. Wird die Flüssigkeit mit warmer Luft in Berührung gelassen, so verdunstet sie rasch und scheidet eine butterartig aussehende

Substanz ab, welche bald hart und harzartig wird. Innerhalb dieser Substanz kann man mittelst des Mikroscops eine Menge von Krystallen wahrnehmen, deren Form indefs nicht leicht genauer anzugeben ist. Man kann sich leicht, mittelst salpetersauren Silberoxyds, vergewissern, dafs die Ueberjodsäure in diesen Krystallen keine Veränderung erlitten hat.

Zur Physiologie der Spiräen;

von Dr. *Wilh. Wicke.*

Die spirige Säure, bisher nur in dem von den Blumen der Spiraea Ulmaria gewonnenen Destillate nachgewiesen, kann, wie ich gefunden habe, auch aus dem Kraute und dem Wurzelstocke der genannten Pflanze erhalten werden. In dem Destillate dieser Theile ist sie schon durch den Geruch zu erkennen, mit Eisenchlorid wird es intensiv violett, mit Alkalien gelb. Aus einem von den Rhizomen gewonnenen concentrirten Extracte konnte die spirige Säure in reiner Form, also in ölartigen Tropfen erhalten werden. Aber auch drei andere krautartige Spiräen, die nordamerikanischen Arten: Sp. digitata und Sp. lobata, die sich bei uns als Zierpflanzen in Gärten finden, und Sp. Filipendula, die sporadisch an verschiedenen Stellen in Deutschland auftritt und besonders kalkhaltigem Boden nachgeht, verhalten sich, wenigstens das Kraut derselben, wie die grünen Theile von Sp. Ulmaria. In dem Destillate aus nur wenigen Pflanzen erhält man schon auf Zusatz von Eisenchlorid eine deutliche Reaction auf spirige Säure. Wem der Geruch der spirigen Säure erinnerlich ist, der erkennt sie schon beim Zerreiben der Blätter.

Die gefüllte Varietät der Sp. Ulmaria, die in der Cultur häufig gesehen wird, giebt beim Destilliren ihres Krautes ein an spiriger Säure so reiches Destillat, wie ich es bei der wilden Art nie erhalten habe. Vielleicht, dafs die Pflege auf die Erzeugung des in Rede stehenden Stoffes fördernd einwirkt, oder aber es findet eben dadurch, dafs keine Samen erzeugt werden, eine Ersparung an den in der Pflanze wirksamen Bestandtheilen statt, was dem Kraute zu Gute kommt.

Ich untersuchte ferner auch das Verhalten der staudenund strauchartigen Spiräen, bei der Destillation mit Wasser. Ich nahm dazu Sp. Aruncus, eine deutsche Art, und Sp. sorbifolia, in Nord-Amerika zu Hause.

Hierbei zeigte sich nun das unerwartete Ergebnifs, dafs das Destillat nicht spirige Säure, sondern eine reichliche Menge Blausäure enthielt.

Diese Thatsache, die beweist, dafs diese Pflanzen Amygdalin enthalten, scheint mir sehr merkwürdig zu seyn, insofern sich botanisch die strauchartigen Spiräen den Pomaceen und Amygdaleen anschliefsen, die bekanntlich durch ihren Gehalt an Amygdalin characterisirt sind. Es zeigt sich also hier auch durch das Auftreten eines eigenthümlichen Körpers, also durch das Stattfinden eines bestimmten chemischen Vorganges in diesen Pflanzen, ein Uebergang von einer Unterfamilie der Rosaceen zu einer andern.

Ich untersuchte die beiden letztgenannten Species zu einer spätern Zeit, als sie mit aufgebrochener Blüthe standen, abermals auf Amygdalin, und erhielt von den Blüthen der Sp. sorbifolia ein Destillat, das ebenfalls reich an Blausäure war. In dem Destillate der Blüthen von Sp. Aruncus, die ich sorgfältig von ihrer Rispe abgestreift hatte, war keine Blausäure enthalten, wohl aber noch in dem Destillate des Krautes.

Ob neben Blausäure auch spirige Säure und umgekehrt neben spiriger Säure Blausäure in den verschiedenen Destillaten

enthalten sey, wurde ebenfalls untersucht; es fand sich jedoch immer nur einer der beiden Stoffe gegenwärtig.

In dem Destillate, welches von den Blättern, Trieben und Rinden anderer strauchartiger Spiräen erhalten war, liefs sich weder spirige Säure, noch Blausäure nachweisen. Untersucht wurden : Sp. laevigata, Sp. acutifolia, Sp. ulmifolia, Sp. opulifolia.

Das Factum, dafs das Amygdalin noch in einer andern Unterfamilie der Rosaceen auftritt, dafs aber für die krautartigen Spiräen die spirige Säure ein characteristischer Bestandtheil ist, giebt zu interessanten Betrachtungen Anlafs.

Zunächst ist daran zu erinnern, dafs die Blätter von Sp. sorbifolia und von Sorbus aucuparia sich äufserlich so ähnlich sehen, dafs sie wie nach einem Muster geschnitten erscheinen; dann, dafs die Blätter von Sp. Aruncus, welche zu den sogenannten vielfach zusammengesetzten Blättern gehören, typisch denselben Formcharacter haben. Auf diese Aehnlichkeit der Blätter lege ich defshalb Werth, weil doch diese Organe ohne Zweifel der Heerd für die Lebensthätigkeit der Pflanzen sind. Für alle drei Pflanzen ist das Amygdalin, vorausgesetzt, dafs, wie wohl nicht zu bezweifeln ist, die erhaltene Blausäure durch die Zersetzung dieses Stoffes entstanden ist, ein characteristischer Bestandtheil.

Vergleichen wir die Blätter von Sp. Filipendula und von Sp. Ulmaria mit den Blättern ihrer eben genannten Familiengenossen, so ist die Verwandtschaft, welche sich mit jenen gefiederten und vielfach zusammengesetzten Blättern herausstellt, in die Augen springend.

Eine einfachere Blattform repräsentiren die beiden andern krautartigen Spiräen : Sp. lobata und Sp. digitata; in dem fingerförmig getheilten Blatte aber können wir die Grundform des gefiederten und vielfach zusammengesetzten Blattes annehmen. Diese krautartigen Spiräen sind, wie gesagt, chemisch

dadurch bezeichnet, dafs sie bei der Destillation mit Wasser die spirige Säure geben.

Angenommen, die spirige Säure sey unter den erwähnten Umständen aus Salicin entsprungen, so gewinnen wir Raum zu schönen und interessanten Vergleichen. Die Aehnlichkeit, welche das Salicin und das Amygdalin in ihrem chemischen Verhalten zeigen, ist bekannt. Beide sind offenbar sogenannte gepaarte Verbindungen, beide enthalten Zucker oder einen Körper, der bei ihrer Zersetzung zu Zucker wird und als solcher zum Vorschein kommt. Beide erleiden diese merkwürdige Zersetzung durch Berührung mit Emulsin. Das Salicin zerfällt in Saligenin und Zucker, das Amygdalin in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker. Durch Zuführung von 2 Aeq. Sauerstoff zum Saligenin verwandelt es sich unter Austritt von 2 Aeq. Wasserstoff in spirige Säure, die auf diese Weise auch unmittelbar aus dem Salicin hervorgebracht werden kann. Die spirige Säure aber ist isomerisch mit der Benzoësäure, die aus dem *Bittermandelöl* durch Aufnahme von Sauerstoff entsteht. Mit dem *Bittermandelöl* aber ist das Saliretin isomerisch, das aus dem Saligenin durch Austreten von 2 Aeq. Wasser hervorgebracht wird.

Dieses analoge chemische Verhalten des Amygdalins und des Salicins, zusammengestellt mit dem ähnlichen Bau derjenigen Pflanzen, die wie Sp. Aruncus und Sp. sorbifolia Blausäure, und derjenigen Spiräen, welche spirige Säure geben, lassen mich es wagen, für dieses Verhältnifs einen neuen Begriff aufzustellen, ich will es den Isomorphismus im Reiche des Organisirten nennen.

Setzen wir für den strengen Begriff der Vertretung eines Atoms durch ein anderes die gleiche physiologische Wirksamkeit, und für die gleiche Krystallgestalt die Aehnlichkeit in dem äufsern Bau dieser Pflanzen, die auf gleiche physiologische Processe in dem Haushalte der Pflanzen schliefsen läfst,

so scheint jener Ausdruck gerechtfertigt. Die Annahme, dafs das Salicin und das Amygdalin zu einer gleichen oder doch ähnlichen physiologischen Wirksamkeit berufen seyen, findet einen starken Anhalt darin, dafs bei der Zersetzung der beiden Stoffe Zucker, also das Material, woraus die Pflanzen ihre Zellen bilden, entsteht.

Ich habe mich vielfach bemüht, aus der Sp. Ulmaria Salicin zu erhalten. Nach der gewöhnlichen Methode, die bei der Gewinnung des Salicins aus Weidenrinde befolgt wird, war dies nicht möglich. Einmal, als ich die Wurzelstöcke von Sp. Ulmaria mit Alkohol ausgezogen hatte, erhielt ich ein Extract, das sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure schön roth färbte. Auch durch Befeuchten der Wurzelrinde dieser Pflanzen mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine solche Färbung ein. — Vielleicht, dafs die in Arbeit genommene Menge des Krautes und der Wurzeln zu gering war; wahrscheinlich aber mufs man, wenn Salicin in der Pflanze enthalten ist und dieses daraus gewonnen werden soll, kurz vor der Entfaltung der Blätter oder noch besser bei ruhender Vegetation die Untersuchung vornehmen. Ich werde diesem Gegenstande auch ferner meine Aufmerksamkeit zuwenden und die Resultate mittheilen.

Ich bemerke noch, dafs die obigen Versuche im Monat Juni angestellt wurden.

Nachschrift. Auch Sp. japonica giebt beim Destilliren Blausäure. Es standen mir nur wenige Blätter zu Gebote, so dafs sich, als ich auf Blausäure prüfte, nur flockenweise und erst nach längerem Stehen Berlinerblau absetzte. Die Blätter der genannten Art schliefsen sich in ihrer Form zunächst den Blättern von Sp. Aruncus an.

Es wäre nun noch Sp. trifoliata zu untersuchen, die ich aus dem hiesigen botanischen Garten nicht erhalten konnte, womit dann, wenn sie ebenfalls Blausäure geben sollte, die

Spiräen mit zusammengesetzten und fiedertheiligen Blättern sich als eine chemisch bestimmt characterisirte Gruppe darstellen würden.

Ueber die Entdeckung und qualitative Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen, sowie über die zwischen diesen und andern durch Schwefelwasserstoff aus ihren sauren Lösungen fällbaren Metallen bestehenden Beziehungen;

von *Charles L. Bloxam**).

Als ich mich vor einigen Jahren mit der Analyse der als „Britannia Metal" bekannten Legirung beschäftigte, erwuchsen mir aus dem Mangel einer sicheren und schnellen Methode für die Trennung von Zinn, Antimon und Arsen solche Schwierigkeiten, dafs ich mich bewogen fühlte, die Reactionen dieser drei Metalle einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Die Resultate dieser Arbeit scheinen mir von hinlänglichem Interesse zu seyn, um sie in den folgenden Blättern der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Es giebt vielleicht in dem ganzen Bereiche der qualitativen Analyse kein Problem, welchem so eifrig nachgeforscht wurde und welches so oft alle Versuche zu seiner Lösung scheitern machte, als die Trennung der drei Metalle, welche den Gegenstand unserer Betrachtung bilden. Die Ursache hiervon liegt offenbar zum Theil in der grofsen Aehnlichkeit, welche zwei

*) Aus Chem. Soc. Quart. J. V, 104 mitgetheilt.

dieser Metalle, Antimon und Arsen, in ihrem Verhalten darbieten, zum Theil in der Neigung des dritten, des Zinns, ein unlösliches Oxyd zu bilden, welches mit den Oxyden des Antimons und Arsens gleichfalls unlösliche Verbindungen eingeht.

Ehe ich zur Beschreibung der Methode übergehe, welche ich als die beste für die Trennung dieser Metalle gefunden habe, will ich eine kurze Uebersicht über einige für diesen Zweck schon früher vorgeschlagene Methoden geben. Ich werde hierbei nur diejenigen erwähnen, welche sich in dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse anwenden lassen, indem ich andere, die nur in bestimmten Fällen zur Trennung dieser Metalle gedient haben, oder welche einen grofsen Aufwand von Zeit oder Geschicklichkeit erfordern, übergehe.

Die vor einigen Jahren von Levol*) gemachte Beobachtung, dafs die drei Metalle mit Hülfe von Salpetersäure nicht getrennt werden könnten, stimmt genau mit dem Resultat meiner eigenen Versuche überein, welche mir gezeigt haben, dafs es unmöglich ist, kleine Quantitäten von Arsen aus einer Legirung, welche Zinn, Antimon und Arsen enthält, durch Salpetersäure zu lösen.

Die von Simon**) zur Entdeckung kleiner Mengen Arsen bei Gegenwart von Antimon vorgeschlagene Methode besteht darin, dafs man die gemischten Schwefelverbindungen dieser Metalle mit Salpeter schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht. Die filtrirte Lösung wird dann mit Salpetersäure angesäuert und salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, worauf man durch vorsichtiges Hinzufügen von Ammoniak das arsensaure Silberoxyd herausfällt.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode für die Trennung der drei Metalle; in Fällen, wo nur eine geringe Quantität

*) Ann. chim. phys. [3] XVI, 493; diese Annalen LX, 368.

**) Pogg. Ann. XL, 411; diese Annalen XXIII, 271.

Arsen zugegen ist, zu prüfen, bereitete ich eine Lösung, welche

0,0475 Grm. Antimon,
0,0475 „ Zinn,
0,0050 „ Arsen,

also 47,5 pC. Antimon, 47,5 pC. Zinn und 5 pC. Arsen enthielt, allein es gelang mir nicht, bei der Behandlung der als Schwefelverbindungen gefällten Metalle nach der angegebenen Methode das Arsen zu entdecken. Im Gegentheil, ich fand, wie vorauszusehen war, dafs diese Methode selbst zur Auffindung gröfserer Quantitäten von Arsen sehr unsicher ist, da es sehr schwer ist, genau die zur Neutralisation der freien Säure nöthige Menge von Ammoniak zuzusetzen, und da sich das arsensaure Silberoxyd bekanntlich in dem geringsten Ueberschufs von Salpetersäure oder Ammoniak wieder löst.

Auch die von Meyer*) zur Trennung des Antimons und Arsens vorgeschlagene Methode versuchte ich zur Scheidung von Antimon, Zinn und Arsen anzuwenden. Nach dieser Methode schmilzt man die Metalle der Legirung (Antimon und Arsen), oder ihre gemischten Schwefelverbindungen, nachdem sie erst durch Salpetersäure oxydirt sind, mit salpetersaurem Natron und entzieht der geschmolzenen Masse das arsensaure Natron durch Lösung in Wasser, wobei das Antimon im Rückstand bleibt. Da dieser Rückstand auch das Zinn, wenn solches vorhanden war, hätte enthalten müssen, so gedachte ich die Trennung des Zinns vom Antimon durch Behandlung dieses Rückstandes mit Weinsäure zu bewerkstelligen. Eine Portion Zweifach-Schwefelzinn wurde getrocknet und mit salpetersaurem Natron geschmolzen; die geschmolzene Masse wurde mit kaltem Wasser ausgezogen und die wässerige Lösung erwies sich völlig frei von Zinn; der Rückstand wurde ausgewaschen und

*) Diese Annalen, LXVI, 236.

mit einer concentrirten Lösung von Weinsäure gekocht; die erhaltene Lösung wurde filtrirt, mit Salzsäure versetzt, und darauf ein Strom von Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, welcher eine gelbe Fällung von Zweifach-Schwefelzinn bewirkte.

Mit Dreifach-Schwefelantimon wurde derselbe Proceſs vorgenommen, allein der vom Wasser hinterlassene Rückstand löste sich nicht vollständig in der Weinsäure.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daſs diese Methode für die Trennung des Zinns vom Antimon keine Zuverlässigkeit gewährt.

Auch nach Fleitmann's*) Methode zur Entdeckung von Zinn, Antimon und Arsen wurden einige Versuche angestellt. Es dient eine Portion der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Probe auf Arsen, indem Kali im Ueberschuſs zugesetzt und mit metallischem Zink gekocht wird. Ist Arsen vorhanden, so wird Arsenwasserstoffgas entwickelt, welches man an seiner Eigenschaft, eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu schwärzen, erkennt. Das Antimon und das Zinn entdeckt man, indem man eine andere Portion der Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt und das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas entzündet; man erkennt nun die Antimonwasserstoffflamme an ihrer Eigenschaft, auf einer Porcellanschale einen Antimonspiegel abzusetzen, der in unterchlorigsaurem Natron unlöslich ist, während sich der Arsenspiegel in diesem Reagens mit Leichtigkeit löst. Wenn man jetzt die durch Zink reducirten Metalle mit Salzsäure kocht, so entdeckt man die Anwesenheit des Zinns leicht, indem man die Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser auf Zinnchlorür prüft.

Ich wandte diese Methode zur Untersuchung einer Lösung von

---

*) Diese Annalen LXXVII, 126.

0,095 Grm. Zinn
und 0,005 „ Antimon

an, und fand, dafs der metallische Spiegel auf der Porcellanplatte durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron (dargestellt durch Einleiten eines sehr langsamen Stroms von Chlorgas in eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron, bis das Ganze nur noch schwach alkalisch reagirt) nicht aufgelöst wurde.

Nahm ich dagegen eine Lösung von

0,095 Grm. Zinn
und 0,005 „ Arsen,

so wurde der metallische Spiegel augenblicklich durch unterchlorigsaures Natron gelöst.

Die Entdeckung des Antimons auf diesem Wege gelang mir nicht, wenn ich Lösungen von

0,099 Grm. Arsen
und 0,001 „ Antimon, oder
0,495 „ Arsen
und 0,005 „ Antimon, oder
0,095 „ Arsen
und 0,005 „ Antimon

anwandte, da sich in diesen drei Fällen die sehr bedeutenden metallischen Krusten, welche auf dem Porcellan abgesetzt wurden, vollständig in unterchlorigsaurem Natron lösten.

Wir sind hiernach aufser Stande, mit Hülfe dieser Methode selbst 5 pC. Antimon in einer Mischung dieses Metalls mit Arsen nachzuweisen. Die Probe auf Arsen giebt viel befriedigendere Resultate.

Eine Lösung von

0,095 Grm. Zinn
und 0,005 „ Arsen

wurde mit einem bedeutenden Ueberschufs von Kali versetzt, und der Flüssigkeit einige Stückchen gekörnten (arsenfreien)

Zinkes hinzugefügt. Der Kolben, welcher die Flüssigkeit enthielt, wurde dann mit einem durchbohrten Korke verschlossen, in welchen ein kurzes Stück einer weiten Glasröhre eingepafst war, und auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Ein mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd getränkter Papierstreifen färbte sich, über das obere Ende der Glasröhre gehalten, sogleich von dem dabei gebildeten Arsensilber schwarz.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit einer Lösung von

0,495 Grm. Antimon

und 0,495 „ Zinn

angestellt, und hier trat die schwarze Färbung des Papiers nicht auf; nachdem aber der Mischung 0,01 Grm. Arsen zugesetzt worden war, zeigte sich augenblicklich der schwarze Fleck.

Es wurden noch weitere Versuche gemacht, welche sämmtlich bestätigten, dafs diese Probe für die Erkennung des Arsens in Gegenwart von Antimon von hohem Werthe ist; sie wird voraussichtlich bei gerichtlichen Untersuchungen die besten Dienste leisten, besonders da man sie aller Wahrscheinlichkeit nach eben so leicht auf Lösungen der Schwefelverbindungen dieser Metalle in Kali anwenden kann.

Die Gründe, welche mir die Anwendbarkeit von Fleitmann's Methode zu beschränken scheinen, beziehen sich demnach hauptsächlich auf die Antimonprobe, hinsichtlich deren gezeigt worden ist, dafs sich kleine Quantitäten dieses Metalls der Entdeckung entziehen können. Aufserdem kann die Lösung des unterchlorigsauren Kalis nicht für längere Zeit aufbewahrt werden und die Operation erfordert besondere Apparate, welche man bei der qualitativen Analyse so viel als möglich zu vermeiden suchen soll.

Ich habe es versucht, die von Rose*) zuletzt vorgeschlagene Methode für die quantitative Scheidung von Zinn,

*) Berl. Monatsber.; Pogg. Ann. LXXIII, 582; diese Ann. LXVIII, 373.

Antimon und Arsen qualitativ anzuwenden. Man schmilzt die, durch Behandlung der Metalle mit Salpetersäure erhaltenen, gemischten Oxyde mit kaustischem Natron, digerirt die geschmolzene Masse mit Wasser und fällt die letzten Spuren von antimonsaurem Natron durch Alkohol.

Dreifach-Schwefelantimon wurde durch Salpetersäure oxydirt, getrocknet und mit einem grofsen Ueberschufs von Natronhydrat in einem silbernen Tiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit kaltem Wasser digerirt und zwölf Stunden lang stehen gelassen; dann wurde die Lösung filtrirt, mit etwas mehr als einem Drittheil ihres Volums starken Alkohols vermischt und über Nacht stehen gelassen. Es wurde hierbei eine beträchtliche Quantität von antimonsaurem Natron abgesetzt, und man konnte bei der Prüfung der klaren abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser kaum eine Spur Antimon in derselben entdecken.

Als man Dreifach-Schwefelarsen genau auf dieselbe Weise behandelte, und die wässerige Lösung der geschmolzenen Masse mit Alkohol vermischt einige Stunden stehen liefs, so wurden zahlreiche kleine Krystalle abgesetzt, welche, nachdem sie durch Auswaschen mit Alkohol von dem anhängenden Arsen befreit waren, einen bedeutenden Gehalt an diesem Metalle zeigten. Dieser Umstand möchte jedenfalls ein Hinderniſs für die Anwendung dieser Methode bei der qualitativen Analyse abgeben, da es scheint, dafs, wenn nicht die Stärke und Quantität des Weingeistes berücksichtigt wird, wie sie Rose angiebt, Arsen und Antimon gleichzeitig in dem Niederschlag gefunden werden können. Aufserdem spricht auch noch die bei diesem Processe nothwendige, ziemlich beträchtliche Menge von Substanz, die man bei der Untersuchung dieser Gruppe von Oxyden selten zur Verfügung hat, gegen seine qualitative Anwendung.

Ich fand ferner, dafs nach dieser Methode des Schmelzens mit Natronhydrat kleine Quantitäten von Arsen in einer Legirung der drei Metalle nicht entdeckt werden können.

Eine Legirung, welche neben kleinen Quantitäten von Antimon und Arsen eine grofse Menge Zinn enthielt, wurde mit Salpetersäure oxydirt und der Rückstand mit Natronhydrat im Ueberschufs geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser gekocht, worin sie sich fast vollständig löste. Die Lösung wurde mit Salpetersäure angesäuert und filtrirt. Dieses Filtrat wurde mit Sorgfalt auf Arsen untersucht, indem man es bis auf ein kleines Volum eindampfte, dann mit Ammoniak im Ueberschufs vermischte, zur Trockne verdampfte und nach dem Wiederauflösen in Wasser salpetersaures Silberoxyd zusetzte; es wurde keine Fällung erhalten. Auf der andern Seite wurde der durch Salpetersäure aus der wässerigen Lösung der geschmolzenen Masse erhaltene Niederschlag mit Kohle gemengt und mit Cyankalium und kohlensaurem Natron in einem Tiegel reducirt. Das metallische Korn enthielt Arsen.

Auch für die Scheidung von Antimon und Zinn in dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse ist Rose's Methode nicht anwendbar, weil diese Körper vor ihrer Oxydation mit Salpetersäure durch Reduction in metallische Form gebracht werden müssen, was sich bei der Untersuchung kleiner Quantitäten nicht gut ausführen läfst.

Der folgende Versuch wurde angestellt, um zu ermitteln, ob der bei der Oxydation des Dreifach-Schwefelantimons durch Salpetersäure bleibende Rückstand bei dem Schmelzen mit Natronhydrat dasselbe Verhalten zeigen würde, wie der bei der Oxydation des Metalls erhaltene.

Dreifach-Schwefelantimon wurde durch Salpetersäure oxydirt, getrocknet und mit einem grofsen Ueberschufs von Natronhydrat geschmolzen; die geschmolzene Masse wurde mit kaltem Wasser digerirt und zwölf Stunden stehen gelassen; dann

wurde die wässerige Lösung filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet; es wurde hierbei eine ziemlich grofse Menge von orangefarbenem Schwefelantimon gefällt.

Zweifach-Schwefelzinn wurde mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, getrocknet und mit einem grofsen Ueberschufs von Natronhydrat längere Zeit geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde vierundzwanzig Stunden mit kaltem Wasser digerirt, wobei sie sich langsam löste und nur einen schwachen Rückstand hinterliefs, der abfiltrirt wurde, allein bei dem Versuche ihn auszuwaschen durch das Filter ging. Eine Wiederholung des Versuches gab ein ähnliches Resultat. In diesem Punkte würde eine bedeutende Schwierigkeit liegen, da es von grofser Wichtigkeit seyn würde, dafs die geschmolzene Masse, so lange kein Antimon zugegen wäre, eine vollkommen klare Lösung gäbe.

Es wurde ein Versuch über die in Galloway's Handbuch der qualitativen Analyse angegebene Trennungsmethode angestellt.

Zweifach-Schwefelzinn wurde nach und nach in geschmolzenes salpetersaures Ammoniak eingetragen, und die Mischung eine Zeit lang erhitzt, bis alles salpetersaure Ammoniak verflüchtigt war; zuletzt wurde einige Minuten lang stark geglüht. Der geglühte Rückstand wurde mit einer starken Lösung von Weinsäure gekocht, filtrirt, dem Filtrat Salzsäure zugesetzt und Schwefelwasserstoff hindurch geleitet; man erhielt einen entschiedenen, obwohl, wie man zugestehen mufs, nicht sehr reichlichen gelben Niederschlag. Ich hatte schon früher öfters die theilweise Löslichkeit des Zinnoxyds in Weinsäure bemerkt, welche uns über die Anwesenheit von Antimon leicht täuschen kann.

Levol's *) Methode für die Trennung von Zinn und Antimon, welche darin besteht, dafs man die fein zertheilten Metalle mit Salzsäure kocht, ist für den gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse nicht anwendbar; es wird nämlich, wenn man die von dem Urheber dieser Methode angegebenen Vorsichtsmafsregeln nicht genau befolgt, ein Theil des Antimons durch die Salzsäure gelöst, wie auch schon Elsner **) gezeigt hat, dessen Resultate durch meine Beobachtungen bestätigt wurden.

Auch über die alte Methode der Scheidung des Zinns und Antimons durch Kochen der durch Zink reducirten Metalle mit Salpetersäure und Trennung der so erhaltenen gemischten Oxyde mit Hülfe von Weinsäure oder doppelt-weinsaurem Kali machte ich einige Versuche.

Antimon, welches durch Zink aus einer Lösung von Dreifach-Chlorantimon gefällt worden war, wurde durch Erhitzen mit einer Mischung von concentrirter Salpetersäure mit zwei Volumen Wasser oxydirt. Das Oxyd wurde sorgfältig ausgewaschen und mit einer gesättigten Lösung von Weinsäure einige Stunden lang gekocht, wobei es sich indessen nicht vollständig lösen wollte. Ein unter Anwendung einer etwas verdünnteren Salpetersäure dargestelltes Oxyd löste sich in etwas gröfserer Menge. Doppelt-weinsaures Kali wurde mit demselben Erfolge versucht.

Die Marsh'sche Methode, welche die Trennung von Zinn und Arsen bewirkt, indem durch Digestion der sauren Lösung der Metalle mit Zink das Arsen als Arsenwasserstoffgas entwickelt wird, ist für die gewöhnliche Analyse nicht zu brauchen. Zuerst ist es schwierig, in allen Fällen eine salpetersäurefreie Lösung zu erhalten; dann ist das käufliche Zink oft mit Zinn

*) Ann. chim. phys. XIII, 125.

**) J. pr. Chem. XXXV, 313.

verunreinigt; und zuletzt kann die Entdeckung des Arsens durch Antimon gehindert werden.

Der von Fresenius und Babo *) angegebene Weg, das Arsen mit Cyankalium und kohlensaurem Natron in einem Strom trockner Kohlensäure zu reduciren, ist, so weit er die Entdeckung des Arsens betrifft, untadelhaft; weder Antimon, noch Zinn können hier die Entdeckung beeinträchtigen. Reines Schwefelantimon, welches ich wiederholt nach dieser Methode behandelte, gab mir niemals auch nur eine Spur eines metallischen Sublimats. Leider ist indessen die Quantität der gemischten Schwefelmetalle, welche bei diesem Processe verwandt werden können, so gering, dafs es hoffnungslos ist, bei gewöhnlichen Mitteln die Trennung des Antimons und Zinns im Rückstand zu versuchen.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs keine der bekannten Methoden zur Trennung von Antimon, Zinn und Arsen die erforderliche Sicherheit und Leichtigkeit der Ausführung gewähre, unternahm ich selbst, in der Absicht eine solche zu entdecken, eine grofse Anzahl von Experimenten. Im Laufe meiner Untersuchungen wurde ich mit einigen Reactionen dieser Metalle bekannt, welche ich nirgends erwähnt finde, und von denen einige der Mittheilung gewifs nicht unwerth sind; in meinen Augen wenigstens ist es ein durchaus nicht unwichtiger Zweig der Wissenschaft, auch die Methoden, welche zur Ausführung bestimmter Trennungen nicht ausreichen, kennen zu lernen.

Dreifach-Schwefelantimon wurde mit Liebig's Cyankalium unter fortwährendem Umrühren geschmolzen und die Masse wurde eine Zeit lang in dem geschmolzenen Zustande erhalten, in welchem sie eine tiefbraune Farbe zeigte. Beim Erkalten wurde sie weifs. Die Masse löste sich vollständig in Wasser und die Lösung gab auf Zusatz von verdünnter Salzsäure einen orangefarbenen Niederschlag. Ich war erstaunt, bei diesem

*) Diese Annalen, XLIX, 287.

Versuche keine Reduction des Antimons eintreten zu sehen. (Wohl wegen zu geringer Menge oder weil die Temperatur nicht hoch genug war. D. R.)

Wenn man Zweifach-Schwefelzinn auf ähnliche Weise behandelte, wurden Metallkörner erhalten, und man bekam bei Zusatz von Essigsäure zu der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag.

Beim Schmelzen von Zweifach-Schwefelzinn sowohl, wie von Dreifach-Schwefelantimon mit salpetersaurem Natron wurde in dem wässerigen Auszug der geschmolzenen Masse in keinem Falle von dem Metall in Lösung gefunden, allein der von dem Wasser hinterlassene Rückstand löste sich jedesmal theilweise in Weinsäure.

Dreifach-Schwefelantimon wurde in geschmolzenes chlorsaures Kali eingetragen; die geschmolzene Masse wurde gepulvert und mit Wasser ausgekocht und die dabei erhaltene wässerige Lösung enthielt viel Antimon. Bei derselben Behandlung des Zweifach-Schwefelzinns wurde in der Lösung keine Spur von Zinn gefunden. Wenn man eine Mischung von Zweifach-Schwefelzinn mit nur wenig Dreifach-Schwefelantimon anwandte, so blieb alles Antimon im Rückstand.

Dreifach-Schwefelantimon wurde mit Salpeter geschmolzen, die Masse gepulvert und mit kaltem Wasser digerirt; die Lösung enthielt kein Antimon und der Rückstand war in Salzsäure nur theilweise löslich.

Aehnlich verhielt sich Zweifach-Schwefelzinn.

Wurde frisch gefälltes Dreifach-Schwefelantimon mit kalter oder heifser concentrirter Salpetersäure oxydirt, so fand sich ein Theil des Antimons in Lösung und der Rückstand löste sich fast vollständig beim Kochen mit Weinsäure. Wandte man eine Mischung von einem Volum der concentrirten Salpetersäure mit zwei Volumen Wasser an, so enthielt die salpetersaure Lösung mehr Antimon. In einer Mischung von

concentrirter Salpetersäure mit vier Volumen Wasser löste sich das Dreifach-Schwefelantimon fast vollständig.

Wurde Zweifach-Schwefelzinn mit sehr verdünnter Salpetersäure gekocht, so fand sich kein Zinn in Lösung.

Eine Lösung von Dreifach-Chlorantimon wurde mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Kalk gekocht und dann filtrirt; die Lösung enthielt immer noch eine ziemlich grofse Menge Antimon.

Behandelte man eine Lösung von Zinnchlorid auf dieselbe Weise, so fand sich kein Zinn in der Lösung.

Wurde dagegen eine Lösung, welche eine grofse Menge Zinn und nur wenig Antimon enthielt, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und dann filtrirt, so wurde in der Lösung kein Antimon gefunden; dasselbe Resultat erhielt man beim Kochen.

In dem Laufe meiner Untersuchungen über die Reactionen des Antimons und Zinns beobachtete ich, wenn ich eine Lösung von Dreifach-Chlorantimon mit einer Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs versetzte und kochte, eine vollständige Wiederauflösung des im Anfang gebildeten Niederschlags; machte ich dagegen denselben Versuch mit Zinnchlorid, so wurde niemals eine Spur Zinn in der abfiltrirten Lösung gefunden.

Da ich hoffte, dafs ich auf diesem Wege zu einer Trennungsmethode für diese Metalle gelangen könne, beobachtete ich die Reaction sorgfältiger, und fand wiederholt, dafs nach dem Kochen mit einem Ueberschufs von anderthalbf.-kohlensaurem Ammoniak niemals Zinn in der Lösung entdeckt werden konnte. Ich bemerkte indessen, dafs das anderthalbf.-kohlensaure Ammoniak in einer Lösung von Dreifach-Chlorantimon bisweilen auch einen im Ueberschufs nicht vollständig wieder löslichen Niederschlag erzeugte, obgleich die Lösung immer eine grofse Menge Antimon enthielt. Dieser Niederschlag war jedesmal geringer, wenn ich das Dreifach-Chlorantimon vorher mit

etwas Salpetersäure gekocht hatte, und ich versuchte daher, ob durch die Behandlung der Lösung mit kräftigen Oxydationsmitteln eine vollkommene Löslichkeit des Niederschlags erzielt werden könnte. Ich wandte zu diesem Zwecke nach einander Chlor, unterchlorigsaures Natron und chlorsaures Kali, in Gegenwart von freier Salz- und Salpetersäure an, allein ich erhielt immer dasselbe Resultat, dafs nämlich der Niederschlag, obgleich er sich in vielen Fällen im Ueberschufs vollständig wieder löste, doch so sehr von der Stärke der Lösung und der Menge des zugesetzten anderthalbf.-kohlensauren Ammoniaks abhing, dafs es vergeblich gewesen wäre, auf die vollkommene Lösung des Antimons zu rechnen, oder sie zu versuchen, während auf der andern Seite das Zinn jedesmal vollständig gefällt wurde. Ich beschlofs daher, für die Entdeckung des Zinns in dem Niederschlag eine besondere Methode aufzusuchen. Nach mehreren Versuchen fand ich, dafs die beste unterscheidende Reaction für das Zinn diejenige war, welche man beim Zusammenbringen einer salzsauren Lösung dieses Metalls mit Quecksilberchlorid erhält, und mit deren Hülfe unglaublich kleine Mengen von Zinn entdeckt werden können. Der von anderthalbf.-kohlensaurem Ammoniak bewirkte Niederschlag wurde mit Cyankalium geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser digerirt und das reducirte Metall mit Salzsäure gekocht; die filtrirte salzsaure Lösung wurde dann mit Quecksilberchlorid geprüft, womit man bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Zinn eine sehr deutlich krystallinische Fällung erhielt. Bei gröfseren Mengen war der Niederschlag nicht deutlich krystallinisch, und bei Gegenwart von sehr vielem Zinn erhielt man eine graue Fällung von metallischem Quecksilber.

Ich analysirte nun, um die Grenzen, bis zu welchen diese Methode für die Trennung von Zinn und Antimon in dem gewöhnlichen Gang der Analyse anwendbar sey, kennen zu

lernen, verschiedene Lösungen, welche gewogene Quantitäten dieser Metalle enthielten. Hierbei hielt ich immer den folgenden Gang ein:

Die Lösung, welche die beiden Metalle enthielt, wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Schwefelmetalle wurden auf einem Filter ausgewaschen und dann in gelbem Schwefelammonium gelöst, worauf sie durch Salzsäure, unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser, wieder niedergeschlagen wurden. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und in Salzsäure mit etwas Salpetersäure aufgelöst. Diese Lösung wurde mit anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs vermischt, einige Minuten damit gekocht und dann filtrirt. Die abfiltrirte Lösung wurde nach ihrer Concentration auf Antimon untersucht, indem man sie mit Salzsäure sauer machte und Schwefelwasserstoffgas hindurchleitete.

Der auf dem Filter Befindliche, durch das anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak gebildete weifse Niederschlag wurde, nachdem er vorher mit diesem Reagens einigemal ausgewaschen war (wenn man Wasser nimmt, so geht er mit durch das Filter), mit dem Filter getrocknet, das Ganze in einem Porcellantiegel eingeäschert und die Asche mit ein wenig Cyankalium geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde zur Entdeckung des Zinns auf die oben angegebene Weise behandelt.

Mit Hülfe dieses Processes gelang es mir, die beiden Metalle selbst in Fällen zu entdecken, wo sie in Verhältnissen wie 99 zu 1 gemischt waren, und wenn die Menge des Metalls, von welchem am wenigsten vorhanden war, 0,006 Grm. oder selbst noch weniger betrug. In diesen Fällen war das Zinn immer als Chlorid, das Antimon als Dreifach- oder Fünffach-Chlorantimon gegenwärtig.

Bei der Untersuchung auf sehr kleine Mengen von Zinn ist als eine sehr wichtige Vorsicht zu beachten, dafs man das reducirte Metall nicht zu lange mit Salzsäure kochen lasse,

da ich fand, dafs dann die Reaction mit Quecksilberchlorid nicht erhalten werden kann; es ist hinreichend, um die kleinsten Spuren von Zinn entdecken zu können, wenn man die Säure eben auf den Siedepunkt erhitzt. Im Verlauf meiner Untersuchung bemerkte ich ferner, dafs die canariengelbe Farbe des Zweifach-Schwefelzinns selbst durch die Gegenwart von sehr kleinen Quantitäten von Antimon in auffallender Weise verändert werden kann. Man findet in der That, dafs die meisten gewöhnlichen Lösungen von Zinnchlorid aus diesem Grunde eine grünlichgelbe Fällung geben, und ich konnte sehr schwache Beimischungen von Antimon in einer Zinnlösung auf diese Weise erkennen.

Eine Lösung, welche

99,95 Theile Zinn als Chlorid

und 0,05 „ Antimon als Dreifach-Chlorantimon

enthielt, gab mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, welcher, mit dem reinen Zweifach-Schwefelzinn verglichen, einen deutlichen Stich ins Grüne hatte.

Bei Anwendung einer Lösung von

99,45 Theilen Zinn

und 0,55 „ Antimon

hatte der Niederschlag eine entschieden grüne Farbe, welche bei weiterer Erhöhung des Antimongehalts sehr dunkel wurde. Ich dachte anfangs, die dunkle Farbe möchte von der Gegenwart von Zinnchlorür herrühren, allein ich konnte kein Chlorür in der Lösung finden.

Nachdem ich mich von der Genauigkeit der angegebenen Methode für die Entdeckung des Zinns und Antimons hinlänglich überzeugt hatte, untersuchte ich zunächst, wie weit dieselbe durch die Gegenwart von Arsen modificirt werden würde. Es zeigte sich, dafs bei Gegenwart von Arsen durch den Zusatz von anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak nicht alles Zinn gefällt wurde, und dafs in einem Falle, wo die

Quantität des Zinns 5 pC. von der des Arsens betrug, das anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak gar keinen Niederschlag hervorbrachte. Aufserdem behinderte die Anwesenheit des Arsens natürlich die Entdeckung des Antimons in der von dem Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit. Hiernach wurde es nothwendig, eine Methode aufzufinden, mit deren Hülfe das Arsen von dem Antimon und Zinn abgeschieden werden konnte, ehe man zur Trennung dieser beiden Metalle von einander schritt.

Da ich beobachtete, dafs, wie bereits angegeben ist, aus einer Lösung von Zinnchlorid alles Zinn durch kohlensauren Kalk gefällt werde, selbst bei Gegenwart von Salmiak, und dafs die Arsensäure unter denselben Verhältnissen in Lösung blieb, so versuchte ich, auf diesem Wege 1 Theil Arsen, in Form von Arsensäure, in Gegenwart von 20 Theilen Zinn, in der Form von Zinnchlorid, zu entdecken, allein ich fand, dafs alles Arsen mit dem Zinnoxyd niedergefallen war.

Ich versuchte nun die Scheidung auf andere Weise, indem ich die Schwefelmetalle mit Salpetersäure oxydirte und den Rückstand bei einer hohen Temperatur mit Cyankalium schmolz, allein es ergab sich, dafs das Arsen auf diesem Wege nicht ganz ausgeschieden werden konnte.

Wenn eine Mischung von Zweifach-Schwefelzinn und Dreifach-Schwefelarsen (1 Theil Zinn auf 20 Theile Arsen) mit Salpetersäure oxydirt, der Rückstand darauf getrocknet, geglüht und mit Wasser so lange ausgekocht wurde, bis die wässerige Lösung keine Reaction auf Arsen mehr zeigte, so liefs sich in dem Rückstand doch immer noch Arsen entdecken.

Wenn man den bei der Oxydation einer Mischung von Zweifach-Schwefelzinn und Dreifach-Schwefelarsen (welche gleiche Gewichtsmengen dieser Metalle enthielt) durch Salpetersäure erhaltenen Rückstand mit Natronhydrat schmolz, die

geschmolzene Masse in Wasser löste, Salpetersäure im Ueberschufs zusetzte, dann die Lösung zur Trockne verdampfte und den Rückstand mit Wasser kochte, so fand sich kaum eine Spur Arsen in der Lösung.

Eine Wiederholung dieses Versuchs gab dasselbe Resultat.

Es wurde eine Mischung von Zweifach-Schwefelzinn und Dreifach-Schwefelarsen, welche gleiche Gewichtsmengen dieser Metalle enthielt, mit Salpeter geschmolzen; die geschmolzene Masse löste sich fast vollständig in Wasser und die wässerige Lösung gab, mit Salpetersäure sauer gemacht, beim Erhitzen einen reichlichen Niederschlag; nachdem derselbe vollkommen ausgewaschen war, fand sich, dafs er Arsen enthielt.

Nachdem mir diese Bemühungen, eine Methode zur vollständigen Trennung des Arsens aufzufinden, mifslungen waren, versuchte ich die Schwefelverbindungen des Arsens von denen des Zinns und Antimons durch Extraction mit anderthalbfachkohlensaurem Ammoniak abzuscheiden, eine Methode, welche gelegentlich schon von andern Analytikern angewandt wurde.

Wenn ich reines Dreifach- oder Fünffach-Schwefelantimon mit oder ohne Anwendung von Wärme in einer Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak digerirte (die Lösung wurde bereitet, indem das käufliche Salz so lange mit kaltem Wasser umgerührt wurde, als sich noch etwas löste), so waren die Quantitäten der Schwefelmetalle, welche aufgenommen wurden, so gering, dafs es nicht schien, als wenn ein solcher Grad von Löslichkeit bei der Analyse hindernd einwirken könne; während dagegen die beiden Schwefelverbindungen des Arsens sich sogleich in diesem Menstruum auflösten.

Wurde Zweifach-Schwefelzinn auf dieselbe Weise behandelt, so löste sich, selbst beim Kochen mit anderthalbfachkohlensaurem Ammoniak, nichts davon auf.

Ich fällte nun, um mich zu unterrichten, in wie weit die Schwefelverbindungen des Antimons bei Anwendung von anderthalbf.-kohlensaurem Ammoniak das Resultat beeinträchtigen würden, eine Lösung von Zinnchlorid und Dreifach-Chlorantimon, welche 1 Antimon auf 99 Zinn enthielt, mit Schwefelwasserstoff, löste die gefällten Schwefelmetalle in gelbem Schwefelammonium, schlug sie wieder mit Salzsäure daraus nieder und digerirte den Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak. Es fand sich, dafs die Lösung zwar ein wenig Antimon enthielt, dafs aber der gröfste Theil im Rückstand geblieben war, und dasselbe Resultat zeigte sich bei mehrmaliger Wiederholung dieses Versuches.

Es war nun zunächst die Frage zu entscheiden, welche Modificationen das Verhalten der Schwefelarsenverbindungen zu dem anderthalbfach-kohlensauren Ammoniak durch die Gegenwart der Schwefelverbindungen des Antimons und Zinns erleiden würde.

Durch eine Lösung, welche Arsen und Antimon in dem Verhältnifs wie 99 : 1 (es waren etwa 0,004 Grm. Antimon darin), das erstere in Form von arseniger Säure in Salzsäure gelöst, das letztere als Dreifach-Chlorantimon enthielt, wurde Schwefelwasserstoff geleitet. Der hierbei gebildete Niederschlag wurde ausgewaschen und unter Anwendung einer mäfsigen Hitze mit einer gesättigten Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak digerirt. Es blieb ein schöner orangegelber Rückstand von Dreifach-Schwefelantimon ungelöst zurück. Eine öftere Wiederholung dieses Versuchs gab immer dasselbe Resultat.

Wurden die beiden Metalle in umgekehrtem Verhältnifs genommen, so dafs etwa 0,0035 Grm. Arsen in der Lösung waren, so wurde dieses mit grofser Leichtigkeit in der Lösung der Schwefelmetalle in anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak entdeckt.

Eine Lösung, welche

0,0475 Grm. Zinn als Zinnchlorid
und 0,0475 „ Arsen als arsenige Säure

enthielt, wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt; der Niederschlag wurde ausgewaschen, in gelbem Schwefelammonium gelöst, mit Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser wieder ausgefällt und darauf mit anderthalbf.-kohlensaurem Ammoniak in der Kälte digerirt und filtrirt; das Filtrat enthielt eine ziemlich grofse Quantität Zweifach-Schwefelzinn. In einigen Fällen, wo dem Schwefelarsen eine selbst ziemlich beträchtliche Menge Zweifach-Schwefelzinn beigemischt war, löste sich der Niederschlag fast vollständig in anderthalbf.-kohlensaurem Ammoniak; wir haben hierin ein neues Beispiel der sonderbaren Veränderungen, welche die Reactionen des Zinns durch die Gegenwart von Arsen erleiden.

Ich schlug zuletzt zur Scheidung des Zinns von Arsen eine besondere Methode ein, welche darin bestand, dafs zuerst die gemischten Schwefelmetalle, im Nothfalle zusammen mit dem Filter, mit Salpeter verbrannt wurden; die geschmolzene Masse wurde dann mit Wasser digerirt, wobei ein Theil des Zinns ungelöst im Rückstand blieb, und die wässerige Lösung wurde mit Salpetersäure sauer gemacht, worauf beim Erhitzen alles Zinn als Oxyd ausgeschieden wurde. Dieser Niederschlag wurde, zusammen mit dem bei der Digestion der geschmolzenen Masse mit Wasser hinterlassenen Rückstand, ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filter verbrannt. Die Asche wurde mit Cyankalium geschmolzen und dann mit Wasser digerirt; das zurückbleibende Metall wurde mit Salzsäure gekocht und die dadurch erhaltene Lösung filtrirt und dann mit Quecksilberchlorid auf Zinn untersucht.

Auf diesem Wege wurde das Zinn einer Lösung, welche

0,095 Grm. Arsen
und 0,005 „ Zinn

enthielt, mit grofser Leichtigkeit nachgewiesen.

Aus den bis hierher beschriebenen Experimenten leitete ich die folgende Methode zur Entdeckung von Zinn, Antimon und Arsen ab, die für jede, diese Metalle enthaltende, Lösung, anwendbar ist, wenn man nur vorher die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt.

Die Lösung wird mit Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist, stark verdünnt, und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung hindurch geleitet; man läfst nun die Flüssigkeit eine Zeit lang an einem warmen Orte stehen und sammelt dann den Niederschlag auf einem Filter. Dieser Niederschlag wird mehrmals mit Wasser ausgewaschen und unter Erhitzen in gelbem Schwefelammonium gelöst; zu der Lösung setzt man Salzsäure im Ueberschufs und eine starke Auflösung von Schwefelwasserstoff. Die hierdurch wieder ausgeschiedenen Schwefelmetalle werden auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und dann in einer Probirröhre oder einem kleinen Kölbchen mit einer gesättigten Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak bei etwa 80° C. ungefähr eine halbe Stunde lang digerirt.

Bestand der Niederschlag aus einer Schwefelverbindung des Arsens, so wird er hierbei vollständig gelöst werden, allein man mufs nicht aufser Acht lassen, dafs dann die Gegenwart von Zinn keineswegs ausgeschlossen ist; auf die Abwesenheit von Antimon kann man übrigens mit Sicherheit schliefsen.

Bleibt ein in anderthalbf.-kohlensaurem Ammoniak unlöslicher Rückstand, so kann derselbe Zweifach-Schwefelzinn und Fünffach-Schwefelantimon enthalten. Man wascht ihn auf dem Filter so lange mit anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak aus, als die Waschflüssigkeit beim Ansäuern mit

Salzsäure einen irgend erheblichen gelben Niederschlag zeigt. Dann wird er in einer Mischung von concentrirter Salzsäure mit einem Achttheil ihres Volums concentrirter Salpetersäure gelöst, wobei man so wenig als möglich von der sauren Flüssigkeit anwendet. Die Lösung wird in einer Schale mit einem grofsen Ueberschufs von anderthalbf.-kohlensaurem Ammoniak vermischt und einige Minuten lang gekocht. Erhält man hierbei keinen Niederschlag, so ist die Abwesenheit von Zinn gewifs; wenn aber ein Niederschlag entsteht, so mufs derselbe zur weiteren Untersuchung auf einem Filter gesammelt werden.

Dieser Niederschlag kann Antimonsäure und Zinnoxyd enthalten. Man wascht ihn mehrmals mit anderthalbf.-kohlensaurem Natron aus, trocknet ihn, und verbrennt ihn mit dem Filter in einem Porcellantiegel. Zu der Asche bringt man etwas Cyankalium, schmilzt das Gemenge und kocht die geschmolzene Masse mit Wasser aus. Man läfst das reducirte Metall sich niedersetzen und gielst die Flüssigkeit ab; das reducirte Metall, welches in dem Tiegel bleibt, wird jetzt mit concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt, die dadurch erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Quecksilberchlorid auf Zinn geprüft.

Die von dem Niederschlag, welcher durch das anderthalbf.-kohlensaure Ammoniak in der salpetersalzsauren Lösung der Schwefelverbindungen des Zinns und Antimons gebildet wurde, abfiltrirte Flüssigkeit enthält jedesmal einen Theil des Antimons. Zur Nachweisung dieses Metalls wird die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, wobei, wenn viel Antimon zugegen ist, anfangs eine Fällung von Antimonsäure entsteht, die sich später im Ueberschufs der Säure wieder löst; man leitet nun einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Lösung, worauf dann die Bildung eines orangefarbenen Niederschlags die Gegenwart von Antimon anzeigt.

Es bleibt jetzt noch übrig, die bei der Digestion der ursprünglichen Schwefelmetalle mit anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak erhaltene Lösung zu untersuchen. Es wurde schon gezeigt, dafs diese Lösung sowohl Zweifach-Schwefelzinn, als Fünffach-Schwefelarsen enthalten könnte; sie wird mit Salzsäure sauer gemacht, etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt und der Niederschlag in zwei gleiche Theile getheilt, welche man auf besondere Filter bringt und so lange auswascht, bis die Waschflüssigkeiten kein Chlor mehr enthalten.

Die eine Hälfte des Niederschlags wird nun vom Filter mit erwärmtem Ammoniak gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und das rückständige Fünffach-Schwefelarsen nach der Methode von Fresenius und Babo geprüft (Reduction durch Cyankalium und kohlensaures Natron in einem Strom von kohlensaurem Gase).

Die andere Hälfte des Niederschlags wird mit dem Filter getrocknet und mit Salpeter verbrannt (man schneidet den Filter in Streifen und bringt ihn so nach und nach zu dem geschmolzenen Salpeter); die geschmolzene Masse giefst man aus dem Porcellantiegel in einen eisernen und kocht sie nach dem Erhalten mit Wasser aus, worauf man, bis zur Entstehung einer sauren Reaction, Salpetersäure zusetzt. Das unlösliche Zinnoxyd wird auf einem Filter gesammelt, und nach der schon oben für die Analyse des vorigen zinnhaltigen Niederschlags beschriebenen Methode auf Zinn untersucht; es möchte hier vielleicht von Vortheil seyn, die beiden Niederschläge zusammen in Untersuchung zu nehmen.

Ich habe mit Hülfe dieses Processes mehrere Lösungen, welche Zinn, Antimon und Arsen, in der Form von Zinnchlorid, Dreifach-Chorantimon und arseniger Säure, in Salzsäure gelöst, enthielten, mit Erfolg untersucht. Die Metalle waren in folgenden Verhältnissen in den Versuchslösungen vorhanden:

	Arsen	Antimon	Zinn
1.	95,0	2,5	2,5
2.	2,5	2,5	95,0
3.	5,0	5,0	90,0
4.	47,5	5,0	47,5
5.	47,5	47,5	5,0
6.	5,0	47,5	47,5
7.	90,0	5,0	5,0.

Die diesen Verhältnifszahlen zu Grunde liegende Einheit war 0,001 Grm. Eine häufige Wiederholung dieser und ähnlicher Analysen, nicht nur von mir selbst, sondern auch durch Personen, welche mit der Methode vorher unbekannt waren, und selbst von Anfängern in der Analyse hat mir bewiesen, dafs nach dieser Methode, bei verhältnifsmäfsig geringer Aufmerksamkeit, genauere Analysen ausgeführt werden können, als nach irgend einer andern, die mir zur Kenntnifs kam.

Der ganze Procefs scheint im Verhältnifs zu dem damit erreichten Zweck etwas lang zu seyn, und ich habe ihn auch mehrmals abzukürzen versucht, indem ich Arsen und Zinn in einer und derselben Operation auffinden wollte; allein ich erhielt, bei Anwesenheit von kleinen Mengen der Metalle, kein befriedigendes Resultat.

Nachdem ich mir so eine Methode für die Trennung dieser drei Metalle gebildet hatte, auf welche ich mich sicher verlassen konnte, unternahm ich es nun, zu bestimmen, in wie weit sich dieselben von den andern Metallen der Gruppe, deren Glieder in verdünnten Säuren unlösliche Schwefelmetalle bilden, würden abscheiden lassen.

Es scheint, als wenn für die allgemeine Analyse bis jetzt nur die einzige Methode zu diesem Zwecke angewandt würde, nach welcher man die gemischten Schwefelmetalle mit Schwefelammonium, das Schwefel im Ueberschufs enthält, erhitzt, wodurch dann die Schwefelverbindungen des Zinns, Antimons

und Arsens, zusammen mit Spuren von Schwefelkupfer und kleinen Mengen von Zweifach-Schwefelplatin und Dreifach-Schwefelgold aufgelöst werden. Um für die Anwendbarkeit dieser Methode einen Mafsstab zu erhalten, war es nothwendig, verschiedene Mischungen, welche bekannte Gewichtsmengen der zu trennenden Metalle enthielten, zu untersuchen, und ich stellte demgemäfs eine Reihe von Versuchen an, von denen ich einige anführen will.

Ich hielt bei diesen Versuchen folgenden Gang ein:

Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff vollständig gefällt; der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und einige Minuten mit gelbem Schwefelammonium gekocht. Das letztere Reagens wurde durch die Einwirkung von Luft auf Schwefelwasserstoffschwefelammonium, welches durch Sättigung einer Lösung von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff dargestellt war, gewonnen. Die Auflösung in Schwefelammonium wurde filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und darauf eine starke Schwefelwasserstofflösung zugesetzt; wenn der hierbei gefällte Schwefel nur im geringsten gefärbt war, wurde er nach der bereits angegebenen Methode auf Antimon, Zinn oder Arsen untersucht.

Bei der Analyse einer Lösung, welche

0,500 Grm. Blei
und 0,005 „ Zinn

enthielt, wurde ein Theil des Zinns in der Schwefelammoniumlösung aufgefunden, woraus hervorging, dafs das Zweifach-Schwefelzinn in keiner erheblichen Ausdehnung durch das Schwefelblei zurückgehalten wurde.

Auch bei der Untersuchung von Lösungen, welche

0,500 Grm. Wismuth
und 0,005 „ Zinn,

oder

0,100 Grm. Gold
und 0,005 „ Zinn

enthielten, konnte das Zinn in der Schwefelammoniumlösung nachgewiesen werden. Eben so leicht gelang die Entdeckung bei einer Lösung von

0,500 Grm. Platin
und 0,005 „ Zinn.

Bei der Analyse einer Lösung von

0,500 Grm. Quecksilber
und 0,005 „ Zinn

wurde in zwei Versuchen kein Zinn in der Schwefelammoniumlösung gefunden.

Wurden auf dieselbe Menge Zinn (0,005 Grm.) nur 0,250 Grm. Quecksilber genommen, so konnte man in zwei Versuchen die Anwesenheit von Zinn in der Schwefelammoniumlösung nur eben erkennen.

Bei der Untersuchung einer Lösung von

0,500 Grm. Cadmium
und 0,005 „ Zinn

war das Zinn in der Schwefelammoniumlösung nicht nachzuweisen (bei zwei Versuchen), wenn aber nur die Hälfte Cadmium (0,250 Grm.) genommen wurde, so konnte man (in zwei Versuchen) das Zinn gerade noch deutlich erkennen.

Wurde eine Lösung von

0,01 Grm. Zinn
auf 0,09 „ Kupfer

angewandt, so fand man in der Schwefelammoniumlösung kein Zinn, viel dagegen im Rückstand.

Selbst bei Gegenwart von nur 0,03 Grm. Kupfer wurde alles Zinn im Rückstand gefunden.

Waren gleiche Gewichtsmengen (0,01 Grm.) Zinn und Kupfer zugegen, so fand sich der gröfste Theil des Zinns im

Rückstand, obgleich auch einiges in der Schwefelammoniumlösung entdeckt wurde.

Nahm man

0,03 Grm. Zinn
auf 0,06 „ Kupfer,

so wurde sehr wenig Zinn in der Schwefelammoniumlösung gefunden. Enthielt die Lösung

0,030 Grm. Zinn
und 0,075 „ Kupfer,

also Zinn und Kupfer in dem Verhältnifs wie 1 : 2,5, so fand sich in der Schwefelammoniumlösung sehr wenig Zinn. Bei

0,03 Grm. Zinn
und 0,09 „ Kupfer

enthielt das Schwefelammonium nur eine schwache Spur Zinn in Lösung; kaum bemerkbar war auch der Zinngehalt der Schwefelammoniumlösung, wenn

0,03 Grm. Zinn
auf 0,12 „ Kupfer

genommen wurden, und bei einer Erhöhung des Kupfergehaltes auf 0,135 Grm. (1 Zinn auf 4,5 Kupfer) wurde gar kein Zinn mehr gefunden.

Viele der oben erwähnten Versuche wurden mehrmals mit verschiedenen Darstellungen von Schwefelammonium wiederholt.

Ich machte ferner einige Versuche, ein Stück Kanonenmetall, das 90 Kupfer auf 10 Zinn enthielt, zu analysiren, indem ich es in Königswasser löste, die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff fällte und die gefällten Schwefelmetalle mit Schwefelammonium kochte; allein es gelang mir niemals, das Zinn in der Schwefelammoniumlösung zu entdecken, während es sich in dem Rückstand leicht nachweisen liefs.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dafs die Ausziehung des Schwefelzinns aus seinen Gemengen mit den Schwefelverbindungen des Bleis, des Wismuths, des Golds, des Platins, des Quecksilbers und des Cadmiums durch Schwefelammonium für die meisten practischen Zwecke hinreichend vollständig ist; dafs wir aber, wenn bei den Schwefelverbindungen der beiden letzten Metalle kein Zinn in der Schwefelammoniumlösung zu finden ist, daraus nur den Schlufs ziehen können, dafs das Verhältnifs der Quantität des Zinns zu der des Quecksilbers oder Cadmiums das von 2 zu 100 *nicht übersteige.*

Bei Gegenwart von Kupfer scheint man indessen aus der Abwesenheit des Zinns in der Schwefelammoniumlösung auf die Abwesenheit des Schwefelzinns in dem Gemenge überhaupt keinen sicheren Schlufs bilden zu dürfen.

Bei der Analyse einer Lösung, welche

0,005 Grm. Arsen
und 0,500 „ Blei

enthielt, wurde das Arsen in der Schwefelammoniumlösung aufgefunden. Dasselbe war der Fall bei der Untersuchung einer Lösung von

0,005 Grm. Arsen
auf 0,500 „ Cadmium.

Bei einer Lösung von

0,005 Grm. Arsen
und 0,500 „ Quecksilber

enthielt die Schwefelammoniumlösung eine ziemlich grofse Menge Arsen.

Nahm ich eine Lösung von

0,500 Grm. Wismuth
und 0,005 „ Arsen,

so fand ich bei zwei Versuchen in der Schwefelammoniumlösung weniger Arsen, als ich erwartete. Auch bei einer Lösung von

0,150 Grm. Gold
und 0,003 „ Arsen

liefs sich zwar das Arsen in der Schwefelammoniumlösung deutlich erkennen, allein seine Quantität war auch hier geringer, als ich erwartet hatte; dasselbe war der Fall mit

0,500 Grm. Platin
und 0,005 „ Arsen.

In folgenden Fällen, wo die Lösung Kupfer enthielt, und zwar

1,00 Grm. Kupfer
auf 0,01 „ Arsen

und

0,90 Grm. Kupfer
auf 0,01 „ Arsen

liefs sich in der Schwefelammoniumlösung kein Arsen nachweisen; wenn indessen die Mischung

0,50 Grm. Kupfer
auf 0,01 „ Arsen

enthielt, so konnte ich das Arsen in der Schwefelammoniumlösung entdecken — ebenso auch jedesmal, wenn kleinere Quantitäten Kupfer gegenwärtig waren.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs die Entdeckung von Arsen durch die Gegenwart keines der Metalle dieser Gruppe, mit Ausnahme des Kupfers, in erheblicher Weise beeinträchtigt wird; dafs indessen die Anwesenheit des Platins, des Goldes, des Wismuths und des Bleis doch einen schwachen Einflufs dieser Art auf die Leichtigkeit der Nachweisung erkennen läfst.

Wenn man bei Gegenwart von Kupfer in der Schwefelammoniumlösung kein Arsen findet, so läfst sich daraus der Schlufs ziehen, dafs dieses wenigstens in keinem gröfseren Verhältnifs als 2 Arsen auf 100 Kupfer gegenwärtig seyn könne.

Bei der Untersuchung einer Lösung, welche

0,01 Grm. Antimon
auf 1,00 „ Kupfer

enthielt, wurde in der Schwefelammoniumlösung deutlich Antimon nachgewiesen, während bei einer Lösung von

0,01 Grm. Antimon
und 0,10 „ Kupfer

kein Antimon mehr in dem von dem Schwefelammonium ungelöst hinterlassenen Rückstande entdeckt werden konnte.

Das Antimon liefs sich ferner in folgenden Fällen deutlich nachweisen :

Die Versuchslösung enthielt 0,005 Grm. Antimon auf 0,5 Grm. Blei.

Die Versuchslösung enthielt 0,005 Grm. Antimon auf 0,5 Grm. Wismuth.

Die Versuchslösung enthielt 0,005 Grm. Antimon auf 0,5 Grm. Cadmium.

Die Versuchslösung enthielt 0,005 Grm. Antimon auf 0,5 Grm. Quecksilber.

Die Versuchslösung enthielt 0,005 Grm. Antimon auf 0,5 Grm. Platin.

Die Versuchslösung enthielt 0,005 Grm. Antimon auf 0,1 Grm. Gold.

Die Entdeckung des Antimons scheint demnach durch die Gegenwart keines andern Metalles dieser Gruppe irgend eine erhebliche Behinderung zu erleiden.

Da die Gegenwart von Kupfer die Entdeckung des Zinns und Arsens auf dem gewöhnlichen Wege doch in ziemlicher Ausdehnung verhindern kann, so mufs man diese Metalle bei Anwesenheit von Kupfer in dem in Schwefelammonium unlöslichen Theil des durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlags aufsuchen.

Zur Entdeckung des Arsens in diesem Theil des Niederschlags bediente ich mich gewöhnlich der empfindlichen Probe von Fresenius und Babo *).

Die Auffindung des Zinns ist schwieriger; die besten Resultate erhielt ich nach der folgenden Methode.

Der von dem Schwefelammonium hinterlassene Rückstand wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und, wie gewöhnlich bei der Analyse dieses Niederschlags, mit einer Mischung von concentrirter Salpetersäure und zwei Volumen Wasser gekocht, um die in derselben löslichen Schwefelmetalle in Auflösung zu erhalten. Der Rückstand, welcher Zinnoxyd enthält, wird auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und dann mit dem Filter verbrannt; die Asche wird mit Cyankalium geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser ausgekocht. Das zurückbleibende Metall wird mit Salzsäure erhitzt und die Lösung mit Quecksilberchlorid geprüft.

Mit Hülfe dieser Methode entdeckte ich das Zinn mit Leichtigkeit in folgenden Fällen :

Die Versuchslösungen enthielten :

1) 0,01 Grm. Zinn, 0,24 Grm. Quecksilber, 0,24 Grm. Blei, 0,24 Grm. Kupfer und 0,01 Grm. Cadmium.
2) 0,01 Grm. Zinn, 0,25 Grm. Quecksilber, 0,25 Grm. Blei und 0,50 Grm. Kupfer.
3) 0,01 Grm. Zinn und 0,03 Grm. Kupfer.
4) 0,01 Grm. Zinn und 0,03 Grm. Kupfer.
5) 0,01 Grm. Zinn und 0,03 Grm. Kupfer.

Um mich vollkommen von der Genauigkeit meiner Methode zur Auffindung von Antimon, Zinn und Arsen bei Gegenwart von gröfseren Mengen der anderen Metalle dieser Gruppe zu überzeugen, habe ich zahlreiche Analysen von

*) Diese Annalen, XLIX, 287.

Lösungen angestellt, welche diese Metalle in verschiedenen Verhältnissen enthielten, und bin dabei niemals auf einen Fall gestofsen, wo mir die Nachweisung nicht gelungen wäre. Auf zwei Fälle verwandte ich besondere Aufmerksamkeit; in dem einen enthielt die Versuchsflüssigkeit

0,01 Grm. Antimon
0,50 „ Kupfer
0,10 „ Zinn,

und in dem andern

0,24 Grm. Blei
0,24 „ Kupfer
0,24 „ Quecksilber
0,01 „ Wismuth
0,01 „ Cadmium
0,01 „ Antimon
0,24 „ Arsen;

und in diesem letzteren überzeugte ich mich, dafs aus den Reactionen der andern Metalle dieser Gruppe über die Gegenwart von Zinn keine Täuschung entstehen könne.

Ich wandte diese Methode aufserdem noch zur Analyse verschiedener Legirungen für technische Zwecke an, und es ereignete sich dabei niemals, dafs eine falsche Angabe in Bezug auf Gegenwart oder Abwesenheit von Antimon, Zinn oder Arsen vorgekommen wäre.

Im Laufe meiner Untersuchung bemerkte ich öfters, dafs beträchtliche Mengen von Cadmium für die Entdeckung verloren gingen. Als ich der Ursache dieses Verschwindens des Cadmiums nachforschte, fand sich, dafs bei der Behandlung der in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle mit verdünnter Salpetersäure (1 Volum gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure auf 2 Volume Wasser) jedesmal, wenn Zinn gegenwärtig war, ein grofser Theil des Cadmiums ungelöst zurückblieb.

Bei einer Lösung, welche

0,24	Grm.	Quecksilber
0,24	„	Blei
0,24	„	Kupfer
0,01	„	Cadmium

enthielt, liefs sich das Cadmium in der Auflösung der Schwefelmetalle in verdünnter Salpetersäure mit Leichtigkeit nachweisen; so wie indessen der Versuchslösung 0,01 Grm. Zinn zugesetzt wurde, konnte man das Cadmium in der salpetersauren Lösung nicht entdecken.

Ich fand, dafs das Cadmium bei dem Verfahren für die Nachweisung des Zinns, wenn der von der Salpetersäure hinterlassene Rückstand verbrannt und mit Cyankalium geschmolzen wurde, immer entdeckt werden konnte. Beim Schmelzen mit Cyankalium bildete sich auf dem Deckel des Tiegels ein rothbraunes Sublimat von Cadmiumoxyd. Wenn dieses Sublimat in Salzsäure gelöst und der Lösung starkes Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt wurde, so erhielt man einen schönen gelben Niederschlag von Schwefelcadmium. Ich erwähne dieses Umstandes mit Bezug auf das Cadmium, weil es mir wahrscheinlich vorkommt, dafs das bis jetzt noch unerklärliche Verschwinden einiger andern Glieder dieser Gruppe von Schwefelmetallen später wohl auf eine ähnliche Ursache zurückgeführt werden könne. Man wird bei der Analyse für besondere Untersuchungen auf bestimmte Metalle mehr specielle Reactionen zu Hülfe nehmen müssen, während man den allgemeinen Gang der Analyse nur als eine systematische Methode zur Erkennung solcher Substanzen betrachten wird, welche im Grofsen in die Zusammensetzung des zu untersuchenden Stoffes eingehen.

Ich hoffe, dafs ich mich in Zukunft in Stand gesetzt sehen werde, diese Untersuchung weiter auszudehnen, um

mich entweder von der Zweckmäfsigkeit der bis jetzt für die Analyse des in sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlags allgemein befolgten Methode zu überzeugen, oder um die Punkte zu erforschen, wo man Schwierigkeiten erwarten mufs, und die Mittel aufzusuchen, wie diese zu überwinden sind.

Diese Untersuchung wurde in dem Laboratorium des Royal College of Chemistry in London ausgeführt, und ich ergreife mit Vergnügen die Gelegenheit, Herrn Professor Hofmann für seine gütige Unterstützung, die er mir im Laufe meiner Arbeit zu Theil werden liefs, meinen Dank auszusprechen. Ich gebe zum Schlusse eine tabellarische Uebersicht der von mir aufgestellten Methode zur Entdeckung von Zinn, Antimon und Arsen in dem durch Schwefelwasserstoff aus vorher mit Salzsäure angesäuerten Lösungen gefällten Niederschlage :

Der Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, und einige Minuten lang mit gelbem Schwefelammonium gekocht.

Der *Rückstand* wird ausgewaschen, bis das Waschwasser kein Chlorammonium mehr enthält; dann kocht man ihn mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. der concentrirten Säure auf 2 Vol. Wasser).

Der *Rückstand* wird auf ein Filter gebracht, getrocknet und verbrannt. Die Asche wird mit Cyankalium geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser ausgekocht. Das reducirte Metall wird mit concentrirter Salzsäure zum Sieden gebracht, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Quecksilberchlorid geprüft. Ein (je nach der Menge des Zinns) weifser oder grauer Niederschlag zeigt die Gegenwart von *Zinn* an.

Die *Lösung* wird wie gewöhnlich untersucht.

Die *Lösung* wird mit Salzsäure sauer gemacht und dann starkes Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt. Die gefällten Schwefelmetalle werden ausgewaschen, etwa eine halbe Stunde lang mit einer gesättigten Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak bei gelinder Wärme digerirt, dann filtrirt.

Der *Rückstand* wird mit anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit mit Salzsäure keine erhebliche gelbe Fällung mehr giebt; dann wird er mittelts heifser Salzsäure mit etwas Salpetersäure vom Filter gelöst. Die Lösung wird mit anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs versetzt und einige Minuten gekocht.

Der *Niederschlag* wird mit etwas anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und verbrannt. Die Asche wird mit Cyankalium geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgekocht. Das reducirte Metall läfst man sich absetzen, die wässerige Lösung wird decantirt. Das Metall wird mit concentrirter Salzsäure zum Sieden gebracht, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Quecksilberchlorid geprüft. Ein weifser oder grauer Niederschlag zeigt *Zinn* an.

Die *Lösung* wird mit Salzsäure schwach angesäuert und Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Ein rein orangefarbener Niederschlag zeigt die Gegenwart von *Antimon* an. In jedem andern Falle wird der Niederschlag auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, mit concentrirtem Ammoniak gekocht, einige Blasen Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet und die Lösung filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Ein orangefarbiger Niederschlag zeigt *Antimon* an.

Die *Lösung* wird mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht, etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt, und der entstehende Niederschlag ausgewaschen und in zwei Portionen getheilt.

Die *eine Portion* wird (nöthigenfalls mit dem Filter) mit Salpeter verbrannt; die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht und die wässerige Lösung mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Eine weifse Fällung deutet auf die Gegenwart von *Zinn*. Man versichert sich genauer, indem man diesen Niederschlag auf einem Filter trocknet, denselben einäschert, die Asche mit Cyankalium schmilzt und das reducirte Metall auswascht und mit Salzsäure kocht. Die salzsaure Lösung wird dann mit Quecksilberchlorid auf *Zinn* geprüft.

Die *andere Portion* des Niederschlags wird mit erwärmtem Ammoniak vom Filter gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad bis zur Trockne verdampft und der Rückstand nach der Methode von Fresenius und Babo auf *Arsen* geprüft.

Verfahren zur Darstellung von Molybdänsäure aus dem Gelbbleierz;

von *Chr. Elbers*.

Da man in neuerer Zeit in Baiern das Gelbbleierz in ziemlich grofsen Quantitäten aufgefunden hat, so ist es gewifs von Wichtigkeit, ein einfaches und billiges Verfahren zur Gewinnung der Molybdänsäure aus dem Gelbbleierze zu besitzen. Es wird durch ein solches zunächst der Weg zur Benutzung der Molybdänsäure oder deren Verbindungen für die Technik angebahnt, wozu Keller *) schon Aussichten eröffnete, indem er vorschlug, die gelbe, Phosphorsäure und Ammoniak enthaltende Verbindung der Molybdänsäure für die Färberei zu benutzen, die er wegen der damit zu erzeugenden blauen Farbe mineralischen Indigo nannte. Auch für analytische Zwecke wird die billige und leichte Gewinnung der Molybdänsäure von Nutzen seyn, indem dadurch dem molybdänsauren Ammoniak, welches, wie Svanberg und Struve uns lehrten, das empfindlichste Reagens auf Phosphorsäure ist, zur qualitativen Nachweisung dieser Säure mehr Eingang verschafft wird. Ich wurde daher von Hrn. Prof. v. Liebig veranlafst, Versuche über die Darstellung der Molybdänsäure zu machen, die ich in seinem Laboratorium ausführte und in Nachstehendem mittheile.

Bis vor Kurzem war uns nur eine von Wittstein vorgeschlagene Methode zur Darstellung der Molybdänsäure aus dem Gelbbleierze bekannt, die darauf beruht, durch Schmelzen mit Schwefelleber die Molybdänsäure in Schwefelmolybdän zu verwandeln und aus diesem durch Rösten und Oxydation mittelst Königswasser die Molybdänsäure zu gewinnen. Dieser

*) Dingler's polytechn. Journ. Bd. CXXI, 465.

Weg ist indefs etwas umständlich und für die Darstellung von gröfsern Quantitäten von Molybdänsäure wohl nicht recht geeignet.

Es schlug daher kürzlich Delffs *) eine andere Methode vor, wonach er das Gelbbleierz mit verdünnter Salpetersäure behandelt, um die beigemengten kohlensauren Salze zu entfernen, und den Rückstand alsdann mit concentrirter Salpetersäure kocht, dieselbe abdampft und diese Operation noch zweimal wiederholt; dann das gebildete salpetersaure Bleioxyd durch Wasser auszieht und die dadurch im Rückstand entstandene freie Molybdänsäure in Ammoniak löst. Delffs giebt nun zugleich an, dafs je nach der auf die Behandlung mit Salpetersäure verwendeten Sorgfalt eine gröfsere oder geringere Menge von unzersetztem Erze zurückbleibe, woraus hervorgeht, dafs die Zersetzung nur eine unvollständige ist. Ob dieser unzersetzt bleibende Rückstand so wenig beträgt, dafs die Methode dadurch nicht an Werth verliert, läfst sich nur durch die Ausbeute entscheiden, die man bei gut vollführter Operation erhält. Da Delffs hierüber keine Resultate mittheilt, so versuchte ich die quantitative Bestimmung auszuführen, indem ich die nach dieser Methode erhaltene Lösung von molybdänsaurem Ammoniak zur Trockne verdampfte, die Quantität wog, einen Theil davon in einem Platintiegel im Wasserstoffstrome in der Glühhitze zu Oxyd reducirte und daraus die Menge Molybdänsäure berechnete.

Das Gelbbleierz, welches ich zu meinen Versuchen anwandte, erhielt ich von J. P. Biebel in Garmisch, Landgericht Werdenfels in Oberbaiern, kostet als die bessere Sorte 36 kr. per Pfund bairisch und enthält als hauptsächliche Verunreinigung kohlensaures Zinkoxyd und Eisenoxyd.

---

*) Poggendorff's Annalen LXXXV, 450.

Obgleich die bei der Delffs'schen Methode angegebene erste Operation, nämlich das Ausziehen der kohlensauren Salze durch verdünnte Salpetersäure, mir als überflüssig erscheint, da bei directer Behandlung mit concentrirter Salpetersäure die kohlensauren Salze ebenfalls zersetzt und beim Lösen des salpetersauren Bleioxyds auch mit entfernt werden, so habe ich doch bei dieser Bestimmung mich bemüht, genau die Vorschrift von Delffs zu befolgen, um ein der Vorschrift entsprechendes Resultat zu erhalten.

Ich behandelte zu diesem Ende ½ Pfund Gelbbleierz, nach vorherigem Ausziehen der kohlensauren Salze mittelst verdünnter Salpetersäure, mit 1½ Pfund concentrirter Salpetersäure, die ich in drei Portionen nach und nach hinzufügte, nachdem die vorhergehende Portion fast bis zur Trockne abgedampft war. Diese Operation, zu deren Beendigung circa 6 Stunden gebraucht wurden, führte ich in einer Porcellanschale auf dem Sandbade aus. Nachdem die letzte Portion Salpetersäure abgedampft war, wurde die Masse mit Wasser behandelt und auf einem Filter ausgewaschen, bis das Filtrat mit Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr gab; das Waschwasser ging dabei zuletzt etwas trüb durch, was durch Zusatz von etwas Salpetersäure zum Waschwasser zu vermeiden ist. Der Rückstand, der durch seine gelbliche Farbe auf unzersetztes Erz schliefsen liefs, wurde mit Ammoniak ausgezogen, wobei eine ziemlich beträchtliche Menge ungelöst blieb. Die ammoniakalische Lösung enthielt nach der auf oben angeführte Weise ausgeführten Analyse :

24,22 Grm. MoO_3, die also 9,7 pC. MoO_3 aus dem Gelbbleierze entsprechen.

Der Rückstand wurde darauf nochmals mit 1 Pfund Salpetersäure in derselben Weise wie oben behandelt, und zwar, um der Einwirkung der Salpetersäure eine längere Zeit zu

gestatten, dazu circa 9 Stunden gebraucht; dann mit Wasser ausgewaschen und in Ammoniak gelöst. Hierbei erhielt ich:

32,77 Grm. MoO_3 gleich 13,1 pC. MoO_3 aus dem Erze.

Obgleich der nach dieser Operation bleibende Rückstand durchaus nicht mehr gelblich, sondern vollkommen weifs aussah, so enthielt er dennoch molybdänsaures Bleioxyd, vielleicht dafs sich ein saures molybdänsaures Bleioxyd gebildet hatte. Derselbe wurde daher nochmals derselben Behandlung wie oben mit ½ Pfund Salpetersäure unterworfen, dabei resultirten:

7,01 Grm. MoO_3 = 2,8 pC. MoO_3 aus dem Erze.

Der Rückstand, der nicht mehr sehr bedeutend war, wurde, obgleich derselbe noch immer molybdänsaures Bleioxyd enthielt, nicht weiter verarbeitet. Aus diesem Resultate geht hervor, dafs man das Gelbbleierz durch häufiges Behandeln mit Salpetersäure vollständig zersetzen kann, dagegen nicht in Einer Operation. Ein Aufwand von 3 Pfund Salpetersäure auf ½ Pfund Gelbbleierz lieferte also 25,6 pC. Molybdänsäure aus dem Erze. Diese sonst so einfache Methode wird durch die unvollständige Zersetzbarkeit des Erzes durch Salpetersäure leider auch etwas gedehnt.

Schmilzt man gleiche Theile gepulvertes Gelbbleierz und calcinirte Soda, die zuvor innig gemengt werden, in einem hessischen Tiegel, bis das Ganze in Flufs ist, und gieſst dann den Tiegel aus, so erhält man eine harte gelbliche Masse. Dieselbe gepulvert und mit Wasser ausgekocht, liefert eine Lösung von molybdänsaurem Natron, die durch etwas Bleioxyd und phosphorsaures Natron, da das Erz Phosphorsäure enthält, verunreinigt ist. Entfernt man das Bleioxyd, indem man die Lösung mit etwas kohlensaurem Ammoniak versetzt, und in der Wärme einige Zeit stehen läfst und filtrirt, so kann man durch Eindampfen der Lösung, unter Zusatz von Salmiak, zur Trockne und Lösen in Wasser ein schwerlösliches, schön weifses, saures molybdänsaures Salz erhalten, das indefs durch Phos-

phorsäure verunreinigt ist. Bei dem Auswaschen geht Molybdänsäure mit in Lösung, so dafs ein Verlust nicht vermieden werden kann.

Glüht man dagegen die mit Salmiak eingedampfte Masse in einem hessischen Tiegel, so erhält man Molybdänoxyd, woraus, nachdem man das Kochsalz durch Auskochen und Auswaschen mit Wasser, dem man zuletzt etwas Salpetersäure zusetzt, entfernt hat, durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure und Abdampfen zur Trockne leicht Molybdänsäure erhalten wird. Das Glühen darf übrigens nicht zu lange fortgesetzt und dabei Luftzutritt nicht gestattet werden, weil sich sonst bedeutende Mengen Molybdänoxyd zu Säure oxydiren können, die sich verflüchtigt.

Kocht man die Lösung aus der Schmelze mit kohlensaurem Natron mit einem Ueberschusse von Salpetersäure bis zur Concentration ein, so scheidet sich Molybdänsäure als weifser Niederschlag aus. Da dieses wohl der beste Weg ist, um die Molybdänsäure aus dem molybdänsauren Natron zu erhalten, welche Methode übrigens kürzlich bereits von Christl*) angegeben ist, so theile ich nachstehend die auf diesem Wege erhaltene Ausbeute mit. Zuvor mufs ich indefs noch bemerken, dafs das Schmelzen mit kohlensaurem Natron sowohl in einem hessischen, als auch in einem eisernen Tiegel sein Unangenehmes hat; der erstere wird nämlich durch das Alkali leicht durchgeschmolzen, und der letztere durch das entstehende Bleioxyd angegriffen, da das Eisen das Bleioxyd reducirt. Um letzteres so viel wie möglich zu vermeiden, schmolz ich:

½ Pfund Gelbbleierz mit

½ „ calcinirter Soda unter Zusatz von 5 Loth Eisenspähnen, die innig gemengt wurden, zusammen und gofs den Tiegel, sobald die Masse flüssig war, aus. Das Blei hatte sich theils

*) Dingler's polytechn. Journal CXXIV, 398.

als Regulus, theils an die Eisenspähne abgesetzt, und theils war es noch als Oxyd in der Schmelze. Diese wurde gepulvert, mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen, das Filtrat alsdann unter Zusatz von 1 Pfund Salpetersäure eingedampft, bis viel Salpetersäure entwich, darauf mit Wasser verdünnt und filtrirt. Der gut ausgewaschene Rückstand stellte eine schön weifse Masse dar, die frei von Phosphorsäure war; dieselbe wurde getrocknet und lieferte hierauf :

48,9 Grm. MoO_3 = 19,5 pC. MoO_3 aus dem Erz.

Diese Molybdänsäure war zwar frei von Phosphorsäure, jedoch nicht ganz rein; sie löste sich nicht vollkommen in Ammoniak und war nicht vollständig flüchtig auf Platinblech beim Glühen; letzteres rührt ohne Zweifel von einem Natrongehalt, der übrigens zu unbedeutend erscheint, als dafs man annehmen könnte, das Product sey saures molybdänsaures Natron. Ich betrachte es daher als Molybdänsäure, die durch unvollständiges Auswaschen noch verunreinigt ist. — Da das anfangs durchgehende Filtrat noch ziemlich viel Molybdänsäure enthielt, so wurde dieses nochmals fast zur Trockne verdampft, wobei die überschüssig zugesetzte Salpetersäure beinahe gänzlich abrauchte; dann in Wasser gelöst, filtrirt und gut ausgewaschen. Ich erhielt nach dem Trocknen noch :

14,8 Grm. MoO_3 = 5,9 pC. MoO_3 aus dem Erze.

Dieselbe war hell citronengelb, hinterliefs trotz des langen Auswaschens beim Lösen in Ammoniak einen bedeutenden Rückstand, war wie oben nicht vollständig flüchtig auf Platinblech und enthielt etwas Phosphorsäure. — Das anfangs durchgehende Filtrat enthält noch Molybdänsäure, die aber auf diese Weise nicht zu gewinnen ist.

Die Zersetzung des Gelbbleierzes durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron ist ziemlich vollständig, denn der dabei nach dem Auswaschen bleibende Rückstand zeigt keine sehr bedeutende Reaction auf Molybdänsäure.

Anstatt mit kohlensaurem Natron habe ich versucht mit verkohltem Weinstein das Gelbbleierz zu schmelzen. Ich schmolz nämlich :

½ Pfund Gelbbleierz mit
½ „ verkohltem Weinstein,

bis keine Gase mehr entwichen; dabei wurde alles Blei reducirt und sammelte sich als Regulus am Boden des Tiegels. Die schwarze Schmelze wurde herausgenommen, in Wasser gelöst und wie die mit kohlensaurem Natron erhaltene behandelt; zur Uebersättigung nahm ich ½ Pfund Salpetersäure, die ich zusetzte, als die Lösung concentrirt war, und darauf noch etwas eindampfte; die Molybdänsäure fiel sehr rasch nieder. Ich erhielt so :

45,5 Grm. MoO_3 = 18,2 pC. MoO_3 aus dem Erze

von fast blendend weifser Farbe. Dieselbe war frei von Phosphorsäure, löste sich vollkommen in Ammoniak, gab aber auch beim Glühen auf Platinblech einen geringen Rückstand. — Das Filtrat enthielt noch viel Molybdänsäure, daher wurde dasselbe zur Trockne verdampft, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, und dann in Wasser gelöst und filtrirt. Der Rückstand war anfangs auch hell citronengelb, wurde aber nach sehr langem Auswaschen vollkommen weifs und ergab nur noch :

1,5 Grm. MoO_3 = 0,6 pC. MoO_3 aus dem Erze.

Das Filtrat enthielt noch Molybdänsäure, die aber verloren gegeben wurde.

Das Schmelzen mit Soda scheint hiernach ein ergiebigeres Resultat zu liefern, als das durch verkohlten Weinstein. Man mufs dabei zwar berücksichtigen, dafs die nach ersterer Methode erhaltene Molybdänsäure nicht so rein war und die Verunreinigungen das Gewicht natürlich erhöhen; auch konnte der Verlust, der bei einer einzigen Schmelze durch das Hängenbleiben im Tiegel etc. nicht zu vermeiden ist, bei dem

letztern Versuche gröfser gewesen seyn, als beim ersteren. Der Rückstand, der bei der Schmelze mit Weinstein und Ausziehen durch Wasser bleibt, enthält nur noch eine Spur von Molybdän und zwar viel weniger, als der von der Behandlung mit kohlensaurem Natron, wonach also ersteres ein günstigeres Resultat geben müfste. Es wird hiernach durch die Kohle keine Molybdänsäure reducirt, oder das gebildete Molybdänoxyd müfste sich durch etwaigen Luftzutritt verflüchtigt haben, was aber nicht anzunehmen ist, da noch Kohle im Ueberschufs vorhanden war und die Verflüchtigung jedenfalls bei dem geringen Luftzutritt nicht vollkommen hätte geschehen können.

Das Schmelzen mit verkohltem Weinstein hat den Vorzug, dafs die Tiegel dabei nicht angegriffen werden und das Blei sich vollkommen als Metall abscheidet, und ich würde diese Bestimmung nochmals zur Controle gemacht haben, wenn nicht vor allen diesen Methoden mir die folgende durch ihre Einfachheit, Billigkeit und gute Ausbeute den Vorzug zu verdienen scheint.

Ich digerire unter Umrühren mit einem Spatel, damit eine innige Berührung stattfindet:

1 Pfund ganz fein gepulvertes Gelbbleierz*),
mit 1½ „ concentrirter englischer Schwefelsäure

in einer Porcellanschale auf dem Sandbade bei gutem Feuer, so dafs zuletzt etwas Schwefelsäure abraucht. Man setzt dieses so lange fort, bis eine am Glasstabe herausgenommene Probe mit Wasser übergossen einen vollkommen weifsen Rückstand, der keine gelben Körner von unzersetztem Erze mehr enthält, zeigt; diese Operation ist gewöhnlich nach 1½ Stunden beendigt. Den entstandenen blauen Brei rührt man mit vielem Wasser an, damit das in der concentrirten Schwefelsäure

*) Das Pulvern des Gelbbleierzes geschieht mit grofser Leichtigkeit durch Zerstofsen in einem Mörser und Sieben.

gelöste schwefelsaure Bleioxyd niederfällt, bringt das Ganze in ein Becherglas und wascht anfangs durch Decanthiren aus, was durch das rasche Absetzen des schwefelsauren Bleioxyds leicht geht. Die decanthirte Flüssigkeit wird filtrirt, und zuletzt das Ganze aufs Filter gebracht und nochmals ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Man erhält so eine blaue Lösung der Molybdänsäure in Schwefelsäure, wobei sich die Verunreinigungen, wie Zink und Eisen, befinden, und der Rückstand, aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehend, ist frei von Molybdänsäure, also die Zersetzung vollkommen. Die Lösung bringt man in eine Abdampfschale, fügt etwas Salpetersäure, circa 6 Loth, hinzu, wodurch die blaue Lösung entfärbt wird, und dampft über freiem Feuer ab, bis dafs die Schwefelsäure anfängt abzurauchen. Hierbei scheidet sich die Molybdänsäure in Form eines weifsen voluminösen Niederschlags ab, und man mufs daher beständig mit einem Spatel rühren, um das Ansetzen desselben und somit das Stofsen zu verhüten. Man verdünnt alsdann mit Wasser, filtrirt und wascht gut aus, bis das Filtrat mit kohlensaurem Natron keinen Niederschlag mehr giebt und auch keine Reaction auf Schwefelsäure zeigt; zuletzt geschieht das Auswaschen mit salpetersäurehaltigem Wasser, damit das Filtrat nicht trübe wird. Ich erhielt, nachdem der Niederschlag vom Filter genommen und stark getrocknet war:

87,1 Grm. MoO_3 = 17,4 pC. MoO_3 aus dem Erze.

Das Filtrat, so lange es noch gelblich gefärbt ist, sammelt man (das spätere Waschwasser enthält nur Spuren von Molybdänsäure) und dampft es wiederum ein, bis Schwefelsäure abraucht. Dabei schieden sich

34,2 Grm: MoO_3 = 6,8 pC. MoO_3 aus dem Erze aus. Das Filtrat wurde nochmals bis zur Concentration der Schwefelsäure abgedampft, wobei sich wieder etwas Molybdänsäure abgesetzt hatte. Um indefs auf einmal den letzten Rest von Molybdänsäure zu gewinnen, brachte ich das Ganze

in eine kleine Abdampfschale und rauchte die Schwefelsäure vollkommen ab. Der so erhaltene Kuchen in Wasser gekocht, bis Alles fein zertheilt ist, und unter Zusatz von etwas Salpetersäure eingedampft, ergab noch :

24,8 Grm. MoO_3 = 4,9 pC. MoO_3 aus dem Erze.

Das Filtrat enthielt noch etwas Molybdänsäure, jedoch war dies nicht von Bedeutung, und verdient dieser Verlust, als der bei dieser Operation einzig vorkommende, gewifs keine Beachtung.

Ich habe, um das Auswaschen der ausgeschiedenen Molybdänsäure zu erleichtern, die kohlensauren Salze des Gelbbleierzes zuerst mit verdünnter Salpetersäure, etwa 1 Theil concentrirter Salpetersäure auf 6 Theile Wasser, unter Erwärmen ausgezogen, wobei nur Spuren von Molybdänsäure in Lösung gehen, und hierauf mit concentrirter Schwefelsäure wie oben behandelt. Man mufs dabei nur Sorge tragen, dafs kein Papier vom Filter bei dem Erze bleibt, da der Rückstand von schwefelsaurem Bleioxyd alsdann blau bleibt, vielleicht von einer Reduction der Molybdänsäure herrührend. Beim ersten Eindampfen dieser schwefelsauren Lösung erhielt ich aus 1 Pfund Gelbbleierz :

95,8 Grm. MoO_3 = 19,1 pC. MoO_3 aus dem Erze,

das Filtrat wurde alsdann zur Trockne verdampft unf lieferte :

38,5 Grm. MoO_3 = 7,7 pC. MoO_3 aus dem Erze.

Diese Behandlung mit Salpetersäure ist aber ganz überflüssig und vermehrt nur die Operationen.

Die einzige Unannehmlichkeit, die diese Methode hat, ist das Abrauchen der Schwefelsäure; dasselbe kann aber unterbleiben, und man erhält immer noch ein Resultat, welches das aller vorhergehenden Methoden übertrifft, besonders wenn man berücksichtigt, dafs beim dritten Eindampfen bis zur Concen-

tration der Schwefelsäure noch ein Theil des letzten Restes von Molybdänsäure gewonnen wird. Man könnte vielleicht auch, um die in der Schwefelsäure gelöst bleibende Molybdänsäure nicht verloren zu geben, diese Schwefelsäure wieder benutzen, um Gelbbleierz aufzulösen; jedoch müfsten dann die kohlensauren Salze zuvor mit verdünnter Salpetersäure wohl ausgezogen werden, um nicht zu viel schwefelsaures Zinkoxyd in Lösung zu bekommen.

Die nach dieser Methode erhaltene Molybdänsäure ist nach dem Trocknen weifs, mit einem Stiche ins Gelbe — die durch Abrauchen der Schwefelsäure erhaltene ist etwas grünlich —, fühlt sich talkartig an und ist frei von Phosphorsäure. Um einen bestätigenden Beweis zu haben, dafs es reine Molybdänsäure ist, reducirte ich einen Theil derselben im Wasserstoffstrome zu Molybdänoxyd, und dieses entsprach bis auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ pC. Verlust bei verschiedenen Versuchen genau der Quantität angewandter Molybdänsäure.

Der durch Eindampfen der schwefelsauren Lösung erhaltene voluminöse Niederschlag würde, wenn es ein Hydrat der Molybdänsäure gäbe, ein solches zu seyn scheinen, denn wenn man die schwefelsaure Lösung der Molybdänsäure zur Trockne abdampft und den Rückstand mit wenig Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure kocht, so schwillt das Ganze zu einem voluminösen Brei auf, gerade als wenn das Wasser gebunden würde.

Obgleich ich den Gehalt des Gelbbleierzes an Molybdänsäure nicht quantitativ bestimmte, so geht aus Folgendem hinlänglich hervor, dafs der nach dieser Methode erlittene Verlust an Molybdänsäure nur höchst gering seyn kann. Ich erhielt nämlich zusammen 29,1 pC. Molybdänsäure aus dem Erze, dieses entspricht :

75,5 pC. molybdänsaurem Bleioxyd; durch Ausziehen der kohlensauren Salze mittelst Salpetersäure, wodurch aber noch nicht die Verunreinigungen vollständig entfernt wurden, sondern noch viel Eisen sich im Rückstand befand, verlor das Erz

16,6 „ und es fehlen demnach noch

7,9 „ die also aus Eisenoxyd, vielleicht auch etwas Quarz und verloren gegangenem molybdänsaurem Bleioxyd bestehen.

Kürzlich wurde etwas kalihaltige Molybdänsäure in Erdmann's Journal von Franz Holenias Erben zu Bleiberg das Pfund für 10 fl. Conv. M. offerirt; nach obiger Methode mit Schwefelsäure läfst sich das Pfund Molybdänsäure für circa 3 fl. darstellen, und da sie sehr rein ist, so eignet sie sich zur Darstellung aller molybdänsauren Verbindungen.

Svanberg und Struve*) führen in ihrer Abhandlung über das Molybdän an, dafs die Phosphorsäure eine so grofse Neigung hätte, der Molybdänsäure in alle Verbindungen zu folgen, dafs sie keinen andern Weg, als die Darstellung eines künstlichen Schwefelmolybdäns auf trocknem oder nassem Wege zur Erhaltung einer reinen Molybdänsäure angeben könnten. Hiernach wäre es von besonderer Wichtigkeit, dafs die oben erhaltene Molybdänsäure frei von Phosphorsäure ist; jedoch habe ich bei mehreren Versuchen aus einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak, die durch etwas Phosphorsäure verunreinigt war, durch Krystallisation immer ein von Phosphorsäure freies molybdänsaures Ammoniak erhalten. Während nämlich die phosphorsäurehaltige Lösung durch Kochen und Zusatz von Salpetersäure eine gelbe Farbe annahm, und beim Stehen einen gelben Niederschlag absetzte, zeigten die aus derselben Lösung erhaltenen Krystalle diese Reaction nicht, d. h. die

*) Erdmann's Journal f. pr. Chemie XLIV, 264 u. 300.

Lösung derselben blieb auf Zusatz von Salpetersäure vollkommen farblos.

Zusammenstellung der Resultate :

Aus dem Gelbbleierze erhielt ich also nach der Methode von Delffs 9,7 pC. MoO_3, durch dreimalige Behandlung mit Salpetersäure dagegen 25,6 pC. MoO_3 als molybdänsaures Ammoniak.

Durch Schmelzen mit Soda 25,4 pC. MoO_3, die aber nicht ganz rein war.

Durch Schmelzen mit Weinstein 18,8 pC. MoO_3, nur durch etwas Kali verunreinigt.

Durch Behandlung mit Schwefelsäure 29,1 pC. MoO_3, als reine Molybdänsäure.

Untersuchungen über das Kobalt; von *E. Fremy* *).

Das Kobalt, welches in gewissen Beziehungen Analogien mit dem Eisen, dem Mangan und dem Chrom darbietet, ist diesen Metallen unähnlich hinsichtlich seiner Oxydationsreihe und namentlich durch die Eigenschaften, welche seine Oxyde zeigen. So ist das Kobaltoxyd Co_2O_3 in allen Beziehungen von dem Eisenoxyd und dem Chromoxyd verschieden, und verhält sich nicht wie eine salzbildungsfähige Basis; zum wenigsten scheint die Existenz von Salzen dieses Kobaltoxyds zweifelhaft zu seyn. Man kennt noch nicht eine höhere Oxydationsstufe des Kobalts als die durch die Formel Co_2O_3 ausgedrückte,

*) Ann. chim. phys. [3] XXXV, 257. Frühere vorläufige Mittheilungen von Fremy über einige hier besprochene Verbindungen, sowie Untersuchungen von Genth und von Claudet über ammoniakalische Kobaltverbindungen vergl. in diesen Annalen, LXXX, 275 ff. D. R.

was gleichfalls das Kobalt von den mit dem Eisen in Eine Reihe gehörigen Metallen sondert. Bekanntlich hat sich die Darstellung einer der Eisensäure, Mangansäure, Chromsäure entsprechenden Kobaltsäure CoO_3, welche zu wiederholten Malen angekündigt wurde, bei späteren Untersuchungen nicht bestätigt; ich mufs sagen, dafs alle von mir selbst angestellten Versuche, eine Kobaltsäure zu erhalten, fruchtlos geblieben sind.

Man kann also das Kobalt als ein Metall betrachten, welches sich von der Reihe, die das Eisen, das Mangan und das Chrom einschliefst, merklich entfernt.

Die Chemiker nehmen im Allgemeinen an, dafs zwischen dem Kobalt und dem Nickel ebenso grofse Analogie stattfindet, wie zwischen dem Kalium und dem Natrium, oder dem Baryum und dem Strontium. Ohne die Beziehungen verkennen zu wollen, welche diese beiden Metalle einander nahe stellen, kann man doch sagen, dafs die durch das Kobalt und das Nickel gebildeten Oxyde in ihren Eigenschaften ziemlich zahlreiche Verschiedenheiten zeigen. So ist das auf nassem Wege erhaltene Nickeloxydul beständig und oxydirt sich nicht an der Luft, während das Kobaltoxydul rasch Sauerstoff absorbirt und zu einem intermediären Oxyde wird, welches mehr Sauerstoff enthält als das Oxydul.

Die neuen Thatsachen, welche ich in dieser Abhandlung mittheilen werde, weisen gleichfalls fundamentale Verschiedenheiten zwischen den Nickelsalzen und den Kobaltsalzen nach.

Bei dem gegenwärtigen Zustand der unorganischen Chemie halte ich es für wichtig, vergleichende Untersuchungen über diejenigen Metalle durchzuführen, welche unter sich Analogie zu besitzen scheinen, und die Unterschiede oder Uebereinstimmungen klar hervorzuheben, welche den ersten Beobachtern entgangen waren. Nur so wird es einst möglich seyn, eine Classification der einfachen Substanzen aufzustellen, welche auf der allgemeineren Betrachtung aller ihrer Eigenschaften beruht.

Ehe ich die Einwirkung des Ammoniaks und des Sauerstoffs auf die Kobaltsalze bespreche, was der hauptsächlichste Zweck dieser Abhandlung ist, will ich einige allgemeinere Betrachtungen über die Oxyde des Kobalts und über die quantitative Bestimmung dieses Metalls mittheilen.

Kobaltoxydul.

Es wäre für die Untersuchungen, welche ich über das Kobalt unternommen habe, von Nutzen gewesen, das Kobaltoxydulhydrat im reinen Zustande zu erhalten. Zu diesem Zwecke fällte ich lösliche Kobaltsalze, wie das schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Salz, durch Kali oder Natron. Um das reine Kobaltoxydulhydrat zu erhalten, befolgte ich die gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln; ich wandte zuerst einen grofsen Ueberschufs von Alkali an, und das Hydrat wurde mit siedendem Wasser ausgewaschen. Ich erhielt so den rosenfarbigen Niederschlag, welcher allgemein als reines Kobaltoxydulhydrat betrachtet wird, aber aus meinen Versuchen geht hervor, dafs er keineswegs reines Oxydul ist; er enthält stets noch etwas von der Säure, die in dem angewendeten Kobaltsalz enthalten war, und aufserdem eine beträchtliche Menge des Alkalis, welches zur Fällung diente. Diese Beobachtung kann für die chemische Analyse von Wichtigkeit seyn; bekanntlich fällt man zur Bestimmung des Kobalts oft das Metall als Oxydulhydrat mittelst Kali oder Natron, und aus Besorgnifs, bei dem Glühen ein Oxyd von unbestimmter Zusammensetzung zu erhalten, reducirt man stets das Oxydul durch Wasserstoff und glaubt so eine genaue Bestimmung zu erhalten. Ich habe erkannt, dafs dieses Verfahren stets fehlerhaft ist; es ergiebt einen Ueberschufs, beruhend auf dem Alkali, welches sich zugleich mit dem Kobaltoxydulhydrat niederschlägt und welches durch Waschen nicht vollständig weggebracht wird.

Die Gegenwart von Alkali ist übrigens in dem gefällten Oxydul leicht nachzuweisen; man braucht nur das reducirte

Kobalt mit geröthetem Lackmuspapier in Berührung zu bringen, um dieses Reagens unmittelbar eine intensiv blaue Farbe annehmen zu sehen.

Ich kenne nur Ein Verfahren zur Bestimmung des Kobalts, welches genaue Resultate ergiebt; dieses besteht darin, dieses Metall in eine salzartige, durch Wasserstoff unmittelbar reducirbare Verbindung zu bringen, und somit das Kobalt im metallischen Zustande zu bestimmen, ohne dafs ein Alkali dabei angewendet wird. Dieses Verfahren habe ich bei den in dieser Abhandlung angeführten Analysen stets befolgt.

Ich will indefs noch bemerken, dafs das Kobalt auch als schwefelsaures Salz mit Genauigkeit bestimmt werden kann, wegen der grofsen Beständigkeit dieses Salzes, und dafs sich, wenn man die Bildung einer basischen Verbindung befürchten sollte, stets die in dem schwefelsauren Salz enthaltene Menge Schwefelsäure mittelst Baryt leicht bestimmen läfst; die Differenz giebt dann das Kobaltoxydul.

Intermediäres Kobaltoxyd.

Man hat während langer Zeit die Existenz mehrerer Oxyde angenommen, deren Zusammensetzung zwischen die des Kobaltoxyduls CoO und die des Kobaltoxyds Co_2O_3 falle. Rammelsberg hat bewiesen, dafs das Oxyd, welches man am leichtesten erhält und das selbst das einzige ist, über dessen Zusammensetzung sich kein Zweifel erheben läfst, das seiner Formel nach dem Magneteisen Fe_3O_4 entsprechende ist.

Meine Versuche bestätigten die von Rammelsberg vollständig. Ich habe gefunden, dafs der bei dem Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul über der Weingeistlampe bleibende Rückstand Kobaltoxyd von der Zusammensetzung Co_3O_4 ist.

Ich habe zu wiederholten Malen das unter diesen Umständen erhaltene Oxyd analysirt, und will hier die Resultate einer meiner Analysen mittheilen. 0,930 Oxyd gaben 0,680

Kobalt und 0,250 Sauerstoff, d. h. 26,8 pC. Sauerstoff; der Zusammensetzung Co_3O_4 entsprechen theoretisch 26,6 pC. Sauerstoff.

Man kann also annehmen, dafs das Kobaltoxyd Co_3O_4 eine sehr beständige Verbindung ist, und dafs es in gewissen Fällen möglich ist, das Kobalt in Form dieses Oxyds quantitativ zu bestimmen.

Ich habe den Niederschlag, welchen man durch Behandlung eines Kobaltsalzes mit überschüssigem Kali in der Kälte erhält, während mehrerer Monate in einem mit Sauerstoff gefüllten Gefäfse gelassen; dieser Niederschlag färbte sich unter Sauerstoffabsorption rasch braun. Ich unterwarf ihn dann, nachdem ich ihn im leeren Raume getrocknet hatte, der Analyse, und erkannte, dafs er aus einer Verbindung eines Kobaltoxydhydrats mit einer gewissen Menge Kali bestand; das Kobaltoxydhydrat hatte sehr nahe die Zusammensetzung Co_3O_4, 7 HO. 0,474 desselben gaben 0,170 Wasser = 35,8 pC., und 0,078 Sauerstoff = 16,4 pC.; theoretisch berechnen sich 34,2 pC. Wasser und 17,4 pC. Sauerstoff.

Das dem Magneteisen entsprechende Kobaltoxyd löst sich in einigen schwachen Säuren und namentlich in Essigsäure; es bildet braune, wenig beständige Salze. Im Verlauf dieser Untersuchung werde ich noch grüner Salze erwähnen, welche gleichfalls dieses Oxyd des Kobalts zur Basis haben.

Ich komme jetzt zur Besprechung der bemerkenswerthen Einwirkung, welche Ammoniak auf die Kobaltsalze ausübt.

Einwirkung des Ammoniaks auf die Kobaltsalze im Allgemeinen.

Ehe ich die neuen Verbindungen, welche bei Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff auf die hauptsächlichsten Kobaltsalze entstehen, im Einzelnen untersuche, will ich die allgemeinen Erscheinungen besprechen, welche man beobachtet,

wenn Ammoniak mit einem Kobaltsalz zusammengebracht wird; die Betrachtung dieses allgemeinen Verhaltens wird, wie ich glaube, das Verständnifs der einzelnen ziemlich complicirten Thatsachen erleichtern, welche ich dann mittheilen werde.

Es ist bekannt, dafs das Ammoniak zunächst die Kobaltsalze fällt, und dafs der Niederschlag sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auflöst, wobei die Flüssigkeit sich bräunlich färbt.

Die bei dieser Einwirkung eintretenden Erscheinungen sind sehr verwickelt, und der Zutritt der atmosphärischen Luft, die Concentration der Flüssigkeit und die Art des Salzes, mit welchem man den Versuch anstellt, haben darauf Einflufs.

1) Wenn ein lösliches Kobaltsalz, wie das essigsaure, schwefelsaure, salzsaure oder essigsaure, *in einer grofsen Menge Wasser* gelöst und dann durch Ammoniak zersetzt wird, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst grün oder blau; bald trübt sie sich und entfärbt sich vollständig, indem sich ein schön grüner Niederschlag ausscheidet; hat man der Flüssigkeit nicht einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak zugesetzt, so enthält oft das Filtrat keine Spur von Kobalt und wird es durch Schwefelammonium nicht gefällt.

Die grünen Niederschläge, welche sich bei dieser Reaction bilden, sind basische Kobaltsalze, die sich in Säuren oder einem Ueberschufs von Ammoniak auflösen.

2) Werden die Kobaltsalze bei *Luftabschlufs* mit einem Ueberschufs von Ammoniak behandelt, so geben sie Doppelverbindungen von Ammoniak und Kobaltoxydulsalzen, welche im Allgemeinen hell-rosenroth und oft durch ihre schöne Krystallisation ausgezeichnet sind; so giebt das ammoniakalische Kobaltchlortür unter den Umständen, die ich so eben angeführt habe, ein in sehr deutlichen und grofsen Octaëdern krystallisirendes Salz. Diese Salze absorbiren Sauerstoff und färben sich dabei braun; sie lösen sich ohne Zersetzung in Ammoniak,

aber durch reines Wasser werden sie sogleich zersetzt und geben sie Niederschläge von grünen basischen Salzen.

Ich habe diese Verbindungen als *Ammoniakobalt-Salze* bezeichnet.

3) Wird ein in Ammoniak gelöstes Kobaltsalz dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so absorbirt es rasch Sauerstoff, färbt sich braun, und bildet dann neue Salze, in welchen die Säuren durch vierfach-zusammengesetzte neue Basen gesättigt sind, welche aus Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kobalt bestehen und alle mehr Sauerstoff enthalten, als das Kobaltoxydul.

Man kann sich von der Bildung dieser neuen Salze leicht Rechenschaft geben, denn die Basen, welche in ihre Zusammensetzung eingehen, enthalten die Elemente des Ammoniaks und Kobalthyperoxyde von der Zusammensetzung Co_2O_3 und CoO_2; es besitzt mithin das Ammoniak die bemerkenswerthe Eigenschaft, die Bildung eines Kobalthyperoxyds zu bedingen, welches sich auf andere Weise nicht hervorbringen läfst und durch die Formel CoO_2 ausgedrückt wird.

Ich habe diesen Salzen die allgemeine Benennung *überoxydirte Ammoniakobaltsalze* beigelegt.

Dasselbe Kobaltsalz kann bei Gegenwart von Sauerstoff und Ammoniak mehrere überoxydirte Ammoniakobaltsalze bilden, welche unter einander durch die verschiedenen darin enthaltenen Mengen Sauerstoff oder Ammoniak verschieden sind; dieses Wechselnde in der Zusammensetzung giebt diesen neuen Reihen von Salzen ein grofses Interesse, aber es erschwert auch häufig ihre Untersuchung in hohem Grade, namentlich wenn es sich um die Reindarstellung von Körpern handelt, die sich in mehreren Fällen gleichzeitig bilden und die sich mit Wasser nicht, ohne dafs Zersetzung eintritt, behandeln lassen.

Es ist merkwürdig, dafs das Kobaltoxydul sich unter dem Einflusse des Ammoniaks wie eine organische Substanz höher oxydirt und dann mit den Elementen dieses Alkalis verbunden

bleibt; dieses Verhalten ist gewissermafsen characteristisch für das Kobalt, und zeigt sich nicht bei dem Nickel. Die Oxydule von Mangan und Eisen absorbiren zwar in ammoniakalischer Lösung den Sauerstoff der Luft, um Oxyde zu bilden, aber die letzteren bleiben nicht in Verbindung, sondern schlagen sich schnell nieder.

Ehe ich weiter gehe, will ich die Eigenschaften und die Entstehungsweisen der Reihen angeben, welche zusammen die Klasse der überoxydirten Ammoniakobaltsalze bilden; ich will zugleich die ziemlich einfachen Benennungen angeben, welche ich zur Bezeichnung dieser neuen Verbindungen angenommen habe.

1) Wenn ein ammoniakalisches Kobaltsalz unter den weiter unten angezeigten Umständen der Luft ausgesetzt wird, so bilden sich krystallisirbare Salze von olivenbrauner Farbe, welche die merkwürdige Eigenschaft besitzen, sich in Berührung mit reinem Wasser unter lebhaftem Aufbrausen zu zersetzen und reines Sauerstoffgas zu entwickeln; diese Eigenschaft schien mir in einem solchen Grade characteristisch zu seyn, dafs ich an sie in der Benennung dieser Salze erinnern zu müssen glaubte. Ich bezeichne als *Oxykobaltiaksalze* die Verbindungen, welche in Berührung mit reinem Wasser Sauerstoff entwickeln.

Das Wort *Kobaltiak*, welches in die Zusammensetzung der Benennungen für alle überoxydirten Ammoniakobaltsalze übergeht, schien mir hinlänglich die Gegenwart von Kobalt, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in den Basen dieser Salze anzuzeigen; um die folgenden Reihen unter einander zu unterscheiden, habe ich dem Wort Kobaltiak noch ein Wort hinzugefügt, welches an die gewöhnliche Farbe der Salze erinnert.

2) Die Oxykobaltiaksalze geben bei der Zersetzung durch reines oder besser durch angesäuertes Wasser Anlafs zur Entstehung einer Reihe von Salzen, die durch ihre schöne

gelbe Farbe merkwürdig sind; ich habe sie als *Luteokobaltiaksalze* (*luteus*, gelb) bezeichnet.

3) Die Ammoniakobaltsalze werden alle bei längerem Verweilen an der Luft braun; ich habe diesen Verbindungen die Benennung *Fuskobaltiaksalze* (*fuscus*, braun) beigelegt.

4) Die ammoniakalischen Lösungen der Kobaltsalze zersetzen sich bei Zutritt der Luft und unter dem Einflufs eines Ueberschusses von Ammoniaksalz unter Bildung einer Reihe von Salzen, welche lebhaft, im Allgemeinen ins Rothe oder Rosenfarbene neigend gefärbt sind; diese Verbindungen wurden als *Roseokobaltiaksalze* bezeichnet.

Dieses sind die verschiedenen Reihen, deren Zusammensetzung und Eigenschaften ich kennen lehren will; ich will sie in folgender Ordnung untersuchen:

Ammoniakobaltsalze;
Oxykobaltiaksalze;
Luteokobaltiaksalze;
Fuskobaltiaksalze;
Roseokobaltiaksalze.

Ich habe die so eben angegebenen Reihen entdeckt, indem ich die Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff auf jedes Kobaltsalz untersuchte; ich erhielt auf diese Art verschiedene Salze, welche bei Vergleichung der einen mit den andern diese fünf Reihen von Ammoniakobaltsalzen ergaben.

Ich glaubte, dafs ich bei der Darlegung der Resultate dieser Untersuchung den Gang, welchen ich bei den Versuchen nothwendig befolgen mufste, nicht beibehalten dürfte, und dafs es besser sey, jedes Salz in der Reihe, wohin es gehört, abzuhandeln. Diese letztere Ordnung läfst die Eigenschaften jeder Reihe unmittelbar erfassen, und die Beziehungen, welche unter ihnen stattfinden, hervortreten.

Ich werde zuerst diejenigen Salze untersuchen, welche

sich bei Abschluſs der Luft bilden und die ich als Ammoniakkobalt-Salze bezeichnet habe.

Allgemeine Eigenschaften und Bildungsweise der Ammoniakobaltsalze.

Die Ammoniakobaltsalze entstehen durch Verbindung des Ammoniaks mit den löslichen oder unlöslichen Kobaltoxydulsalzen. H. Rose hat solche Salze dargestellt, indem er Kobaltsalze gepulvert der Einwirkung von Ammoniakgas aussetzte. Ich habe sie nach einem andern Verfahren erhalten, welches darin besteht, eine Lösung von Ammoniak bei Luftabschluſs auf die Lösung eines Kobaltsalzes einwirken zu lassen. In einigen Fällen sind die von mir erhaltenen Salze dieselben wie die von H. Rose dargestellten; in andern Fällen zeigen sie eine verschiedene Zusammensetzung.

Die Ammoniakobaltsalze sind oft krystallisirbar, und fast immer hell-rosenroth gefärbt. Man kann sie aus wässerigem Ammoniak ohne Zersetzung krystallisiren lassen, aber in Berührung mit reinem Wasser werden sie sogleich zerstört, unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung eines unlöslichen basischen Salzes, welches keine merkliche Menge Ammoniak zurückhält. Geht diese Zersetzung bei Luftabschluſs und in ausgekochtem Wasser vor sich, so entsteht ein bläuliches basisches Salz, welches Kobaltoxydul enthält; geht aber die Zersetzung in lufthaltigem Wasser vor sich, so ist das sich abscheidende basische Salz grünlich und enthält alsdann ein Oxyd von gröfserem Sauerstoffgehalt als das Kobaltoxydul, welches das dem Magneteisen entsprechende Oxyd Co_3O_4 zu seyn scheint.

Salpetersaures Ammoniakkobalt. — Das salpetersaure Kobaltoxydul, welches zu meinen Versuchen diente, wurde durch Auflösen von reinem kohlensaurem Kobaltoxydul in reiner Salpetersäure dargestellt; das Salz wurde durch Um-

krystallisiren gereinigt, im leeren Raume getrocknet und dann analysirt.

0,308 Salz gaben 0,099 Wasser und 0,068 Kobalt.

In Procenten :

	gefunden	Nach der Formel $CoO, NO_5, 5\,HO$ berechnet sich
Wasser	32,1	33,0
Kobalt	22,0	21,7.

Setzt man, bei Abschluſs der Luft, einen Ueberschuſs von Ammoniak zu einer sehr concentrirten Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul, so bildet sich zuerst ein grüner oder blauer Niederschlag eines basischen Kobaltsalzes, welcher sich später in einem Ueberschuſs des Alkalis wieder löst; die Flüssigkeit nimmt dann eine weinrothe Färbung an, und es scheiden sich fast sogleich rosenrothe Krystalle von salpetersaurem Amoniakobalt aus.

Dieses Salz muſs sehr rasch mit Ammoniakflüssigkeit abgewaschen werden, um die Einwirkung des Sauerstoffs zu vermeiden, durch welche es sich braun färbt; man muſs es zuerst zwischen Fliefspapier, dann im leeren Raume trocknen.

Es ist rosenroth, vollkommen geruchlos; durch Wasser wird es sogleich zersetzt, unter Freiwerden von Ammoniak und Bildung von grünem, in Wasser unlöslichem basisch-salpetersaurem Salz. Dann aber löst sich dieses grüne basische Salz in dem bei Zersetzung jenes Salzes ammoniakalisch gewordenen Wasser, und bildet eine Flüssigkeit, die in Berührung mit der Luft sich braun färbt. Alkalien entwickeln daraus Ammoniak und geben einen Niederschlag von Kobaltoxydulhydrat. Beim Erhitzen wird es auf einmal zersetzt, und als Rückstand bleibt Kobaltoxyd von der Zusammensetzung Co_3O_4.

Dieses Salz ergab mir folgende Zusammensetzung :

0,246 Salz gaben 0,047 Kobalt = 19,1 pC.

0,173 Salz gaben 0,0625 Stickstoff = 36,1 pC.

0,190 Salz gaben 0,0602 Ammoniak = 31,6 pC.

0,201 Salz gaben 0,125 Wasser, entsprechend 6,9 pC. Wasserstoff.

Nimmt man für das salpetersaure Ammoniakkobalt die Formel $CoO, NO_5, 3\,NH_3, 2\,HO$ an, so berechnen sich nach dieser :

Kobalt	18,4 pC.
Stickstoff	35,0 „
Ammoniak	31,8 „
Wasserstoff	6,8 „

Das so eben beschriebene Salz entsteht also durch die Verbindung von Ammoniak mit salpetersaurem Kobaltoxydul; die in seine Zusammensetzung eingehende Base enthält die Elemente des Kobaltoxyduls und von 3 Aequivalenten Ammoniak.

Chlorverbindung des Ammoniakkobalts. — Bringt man eine concentrirte Lösung von Kobaltchlorür mit Ammoniakflüssigkeit bei Abschluſs des Sauerstoffs der Luft zusammen, so bildet sich ein bläulichgrüner Niederschlag, welcher sich schnell in einem Ueberschuſs von Ammoniak wieder löst und dabei die Flüssigkeit rosenroth färbt; dann bilden sich in der Lösung kaum gefärbte octaëdrische Krystalle, welche in einigen Tagen ein beträchtliches Volum erlangen. Diese Krystalle müssen mit reiner Ammoniakflüssigkeit gewaschen und rasch im leeren Raume getrocknet werden.

Das Salz ist ohne Zersetzung in Ammoniakflüssigkeit löslich, aber in reinem Wasser verwandelt es sich sogleich in eine grünliche basische Chlorverbindung, die den grünen basischen Salzen entspricht, welche sich unter denselben Umständen aus salpetersaurem und schwefelsaurem Kobaltoxydul bilden.

Die Chlorverbindung des Ammoniakkobalts ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung.

0,116 Salz gaben 0,028 Kobalt = 24,1 pC.

0,139 Salz gaben 0,169 Chlorsilber, entsprechend 0,041 Chlor = 30 pC.

0,259 Salz gaben 0,1037 Ammoniak = 40,8 pC.

Nimmt man für die Chlorverbindung des Ammoniakkobalts die Formel $CoCl$, 3 NH_3, HO an, so berechnen sich nach dieser

Kobalt	24,2 pC.
Chlor	28,3 „
Ammoniak	40,6 „

Man sieht, dafs dieses Salz seiner Zusammensetzung nach dem salpetersauren Ammoniakkobalt entspricht, dessen Formel CoO, NO_5, 3 NH_3, 2 HO ist.

Schwefelsaures Ammoniakkobalt. — Es gelang mir nicht, das den vorhergehenden Verbindungen entsprechende schwefelsaure Ammoniakkobalt CoO, SO_3, 3 NH_3 im krystallisirten Zustande zu erhalten. Dieses Salz bildet sich indefs, wenn man bei Luftabschlufs Ammoniak auf eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul einwirken läfst. Seine Lösung ist rosenfarbig; es scheint in ammoniakalischer Flüssigkeit sehr leicht löslich zu seyn. Die Flüssigkeit, welche schwefelsaures Ammoniakkobalt gelöst enthält, zeigt übrigens alle Eigenschaften der Salze, welche dieser Reihe angehören; sie scheidet bei Verdünnung mit einer grofsen Menge Wasser ein unlösliches grünes basisches Salz aus.

Alkohol bedingt die Fällung von schwefelsaurem Ammoniakkobalt, aber das Salz verliert bei dieser Fällung einen Theil des Ammoniaks, welches in ihm enthalten war.

Ich mufs übrigens daran erinnern, dafs H. Rose das schwefelsaure Ammoniakkobalt CoO, SO_3, 3 NH_3 erhalten hat, indem er gepulvertes schwefelsaures Kobaltoxydul der Einwirkung von Ammoniakgas aussetzte.

Ich habe die Untersuchung der Ammoniakobaltsalze, welche ich in dem Vorhergehenden genugsam characterisirt zu haben glaube, nicht weiter getrieben. Ich habe mich nur noch davon versichert, dafs die unlöslichen Kobaltsalze, wie das kohlensaure, das oxalsaure und das phosphorsaure Salz, Verbindungen bilden, welche den eben beschriebenen entsprechen.

Allgemeine Eigenschaften und Bildungsweise der Oxykobaltiaksalze.

Ich erhalte die Oxykobaltiaksalze im Allgemeinen, indem ich die Ammoniakobaltsalze der Luft aussetze; die zuerst rosenfarbige Flüssigkeit wird unter Sauerstoffabsorption braun, und bedeckt sich oft mit einer krystallinischen Schichte eines Oxykobaltiaksalzes. Auf diese Art bilden sich das salpetersaure und das schwefelsaure Salz dieser Reihe. Wenn das Oxykobaltiaksalz löslich ist, wie z. B. das salzsaure Salz, so kann ich es nicht darstellen, denn dann müfste die Mitwirkung des luftleeren Raumes zu Hülfe genommen werden, und während des Verdunstens der Flüssigkeit, die immer ziemlich langsam vor sich geht, bilden sich mehrere andere Verbindungen und das Oxykobaltiaksalz zersetzt sich.

Diese Salze sind im Allgemeinen in ammoniakalischer Flüssigkeit wenig löslich; sie sind olivenfarbig; ihre characteristische Eigenschaft ist die, sich in kaltem und schneller noch in heifsem Wasser unter Aufbrausen und Entwickung von reinem Sauerstoffgas zu zersetzen. Während dieser Zersetzung wird die Flüssigkeit stark ammoniakalisch und es scheidet sich ein grünes basisches Salz ab, dessen Basis das dem Magneteisen entsprechende Oxyd Co_3O_4 ist. Dieses basische Salz kann unter Einflufs des Sauerstoffs der Luft sich in der durch Zersetzung des Oxykobaltiaksalzes ammoniakalisch gewordenen Flüssigkeit auflösen und eine braune Lösung hervorbringen. Also zeigt sich bei der Einwirkung des Wassers auf ein

Oxykobaltiaksalz zuerst eine Entwickelung von Sauerstoff, dann ein grüner Niederschlag, und endlich die Bildung einer braunen Flüssigkeit, deren Zusammensetzung ich weiter unten angeben werde.

Diese Kennzeichen lassen diese Salze von denen der andern Reihen unmittelbar unterscheiden.

Salpetersaures Oxykobaltiak. — Mehrere Chemiker hatten schon vor mir gefunden, dafs das ammoniakalisch gemachte salpetersaure Kobaltoxydul den Sauerstoff der Luft absorbirt. Brugnatelli, Pfaff u. A. hatten angenommen, dafs unter dem Einflufs des Ammoniaks das Kobaltoxydul im salpetersauren Salz zu Kobaltsäure werde. L. Gmelin hatte sogar ein Salz erhalten, welches offenbar das salpetersaure Salz ist, dessen Zusammensetzung ich weiter unten mittheilen werde; die eigentliche Constitution der Verbindungen, welche bei Einwirkung von Sauerstoff auf die ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul sich bilden, scheint indefs den eben angeführten Beobachtern entgangen zu seyn.

Setzt man eine concentrirte ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul der Luft aus, so bedeckt sie sich mit einer krystallinischen Schichte, welche aus kleinen glänzenden, im feuchten Zustande braunen Prismen besteht. Diese Krystalle werden beim Trocknen im leeren Raume oft grün; diese grüne Färbung scheint nur oberflächlich zu seyn und auf einer Veränderung zu beruhen, welche durch feuchte Luft bewirkt wird; es ist schwierig, diese Färbung zu vermeiden.

Das salpetersaure Oxykobaltiak ist in warmer ammoniakalischer Flüssigkeit löslich, und scheidet sich aus dieser Lösung in oft ziemlich grofsen Prismen ab. Durch reines Wasser wird es zersetzt; bringt man es in selbst kaltes Wasser, so findet sogleich ein lebhaftes Aufbrausen und Entwicklung von Sauerstoffgas statt. Die Gasentwicklung geht

noch schneller vor sich, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Stellt man den Versuch in einem Probirröhrchen an, so lassen sich leicht glimmende Hölzchen durch das sich entwickelnde Sauerstoffgas entzünden.

Diese Eigenschaft ist ganz characteristisch, denn ich kenne kein einziges anderes Salz, welches in Berührung mit kaltem Wasser reichlich Sauerstoff entwickelt.

Ich habe mich auf dem Wege der Analyse versichert, dafs das bei dem vorhergehenden Versuche sich entwickelnde Gas Sauerstoff und nicht etwa Stickoxydul ist.

Das salpetersaure Oxykobaltiak zersetzt sich also im Wasser unter Sauerstoffentwicklung; zugleich bildet sich ein grüner Niederschlag von basisch-salpetersaurem Kobaltoxydul und eine beträchtliche Menge Ammoniak wird frei; diese ammoniakalische Flüssigkeit kann das grüne basische Salz wieder auflösen und unter dem Einflufs der Luft eine braune Flüssigkeit hervorbringen; auch sieht man den grünen Niederschlag nach und nach unter brauner Färbung der Flüssigkeit verschwinden.

Das salpetersaure Oxykobaltiak ist zerfliefslich und zersetzt sich an feuchter Luft; es mufs unter Luftabschlufs aufbewahrt werden. Es zersetzt sich mit einer Art Detonation, wenn es auf 200° erhitzt wird, entwickelt dabei Ammoniak, Wasser und röthliche Dämpfe, und läfst einen schwarzen Rückstand von Kobaltoxyd Co_3O_4.

Gegen die wichtigsten Reagentien zeigt dieses Salz folgendes Verhalten:

Schwefelsäure zersetzt es in der Kälte, entwickelt Sauerstoff, bildet schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxydul; dadurch, dafs ich diese Zersetzung so einleitete, dafs sich das sich entwickelnde Sauerstoffgas messen liefs, konnte ich den Gehalt an Sauerstoff in diesem Salze bestimmen.

Schweflige Säure zersetzt das Salz und wird dabei zu Schwefelsäure.

Salzsäure zersetzt es gleichfalls in der Wärme, entwickelt Chlor, bildet Kobaltchlorür und Chlorammonium.

Schwefelwasserstoff entwickelt Sauerstoff und bildet einen Niederschlag von Einfach-Schwefelkobalt.

Oxalsäure wird durch den Einfluſs dieses Salzes nicht zu Kohlensäure; es entwickelt sich Sauerstoff und oxalsaures Kobaltoxydul wird gebildet.

Wässeriges Kali entwickelt in der Kälte Sauerstoff und bildet zuerst eine braune Flüssigkeit, welche bei der geringsten Erwärmung Ammoniak entwickelt und Kobaltoxyd Co_2O_3 ausscheidet. Dieses Verhalten verdient beachtet zu werden, denn es beweist, daſs das in Rede stehende Salz ein Oxyd enthält, welches mehr Sauerstoff enthält als das Kobaltoxyd Co_2O_3.

Die andern Reagentien, wie Ferrocyankalium, phosphorsaure Alkalien, wirken nur durch das mit ihnen vereinigte Wasser, entwickeln Sauerstoff und setzen Ammoniak in Freiheit; Schwefelammonium fällt indessen das Salz schwarz, ohne merklich Sauerstoffgas zu entwickeln.

Organische Substanzen, wie Alkohol und Aether, üben keine Einwirkung auf das salpetersaure Oxykobaltiak aus.

Die eben angeführten Reactionen beweisen, daſs das Salz sauerstoffreicher ist als das Kobaltoxydul CoO oder selbst das Kobaltoxyd Co_2O_3, weil es unter dem Einfluſs von Basen Sauerstoff entwickelt und Kobaltoxyd Co_2O_3 ausscheidet; indessen kann die Sauerstoffentwicklung verschiedenen Ursachen zugeschrieben werden:

1) Sie kann herrühren von dem Gehalt des Salzes an der Verbindung NH_2, welche in Berührung mit Wasser zu NH_3 würde, wobei ein Theil des Sauerstoffs des Wassers sich

entwickeln, ein anderer das Kobaltoxydul CoO in das Oxyd Co_2O_3 überführen könnte.

2) Man könnte selbst vermuthen, dafs in dem Salz eine Säure enthalten sey, welche mehr Sauerstoff enthalte als die Salpetersäure, und dafs diese Säure durch das Wasser zersetzt werde.

3) Es ist erlaubt, anzunehmen, dafs das grüne Salz ein sauerstoffreicheres Oxyd, als das Oxydul, von der Formel CoO_2 enthalte, welches unter verschiedenen Umständen zu Oxyd Co_2O_3 und Sauerstoff zerfallen könne.

4) Man kann endlich dieses Salz betrachten als eine Verbindung von Salpetersäure mit einer vierfach-zusammengesetzten Basis, welche schon unter sehr schwachen Einwirkungen zu Kobaltoxyd Co_2O_3, Sauerstoff und Ammoniak zerfällt.

Diese letztere Hypothese scheint mir wahrscheinlicher zu seyn, als die andern.

Analyse des salpetersauren Oxykobaltiaks. — Die Methoden, welche ich hier angeben will, sind die von mir bei der Analyse der andern überoxydirten Ammoniakobaltsalze fast stets angewendeten; ich werde sie defshalb etwas genauer beschreiben.

1) Das Kobalt wurde bestimmt, indem das Salz in einem Strom von reinem und trockenem Wasserstoffgas geglüht wurde.

2) Die Bestimmung des in der Salpetersäure oder in dem Ammoniak enthaltenen Stickstoffs wurde auf die gewöhnliche Art ausgeführt, indem das Salz durch Kupferoxyd und metallisches Kupfer zersetzt und der Stickstoff dem Volum nach bestimmt wurde.

3) Das Ammoniak wurde in der Art bestimmt, dafs das Salz mittelst Kali zersetzt wurde; das entweichende Gas wurde in Schwefelsäure geleitet, deren Stärke vor und nach

dem Versuche (nach Péligot's Verfahren) mittelst einer Lösung von Zucker-Kalk ermittelt wurde.

4) Der Wasserstoff wurde als Wasser bestimmt, indem das Salz mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer geglüht wurde.

5) Ich ermittelte den Gehalt an Sauerstoff in dem salpetersauren Oxykobaltiak, indem ich dieses Salz in einem kleinen Apparat mit Schwefelsäure erhitzte, dessen Gewicht mir bekannt war, und der so vorgerichtet war, dafs das Sauerstoffgas nur getrocknet entweichen konnte; nach dem Versuche konnte ich mittelst Durchsaugen den Sauerstoff in diesem Apparate durch atmosphärische Luft ersetzen. Offenbar liefs sich durch zwei Wägungen die Menge Sauerstoff leicht bestimmen, welche das Salz unter dem Einflufs von Säuren entwickelte, und mithin die Menge dieses Gases, welche darin im Ueberschufs über den dem Kobaltoxydul zukommenden Sauerstoffgehalt enthalten war.

Ich habe auch noch den Sauerstoff bestimmt, indem ich ein bekanntes Gewicht des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure kochte, unter Anwendung eines Apparates, mittelst dessen ich das Volum des sich entwickelnden Sauerstoffgases ermitteln konnte; es ist dies der Apparat, der mir vor einigen Jahren zur Bestimmung der Zusammensetzung des eisensauren Kalis diente.

Um nach dieser Methode das Volum des entwickelten Sauerstoffs zu bestimmen, genügt es nicht, wie bei der Analyse des Wasserstoffhyperoxyds oder des eisensauren oder mangansauren Kalis, die Flüssigkeit, welche man in das obere Ende einer oben verschlossenen, mit Quecksilber gefüllten Röhre gebracht hat, zum Kochen zu erhitzen; es entwickelt sich so wohl Sauerstoff, aber ein Theil dieses Gases wird wieder durch die ammoniakalische Kobaltlösung in dem Mafse, als diese erkaltet, absorbirt; man mufs defshalb das Salz mit einem

Ueberschufs von Säure, um das freie Ammoniak zu sättigen, sieden lassen.

Es ist auch unmöglich, wie ich dies zu wiederholten Malen erkannt habe, die Menge des in dem salpetersauren Oxykobaltiak enthaltenen Sauerstoffs so zu bestimmen, dafs man das Volum Sauerstoff bestimmt, welches ein bekanntes Gewicht salpetersaures Kobaltoxydul unter dem Einflufs von Ammoniak absorbiren kann; denn bei der directen Einwirkung des Sauerstoffs auf ammoniakalisches salpetersaures Kobaltoxydul bilden sich mehrere in verschiedenem Grade oxydirte Salze, und je nach der Concentration der Flüssigkeit wechselt die Menge des absorbirten Sauerstoffs.

Ich erhielt bei meinen Analysen folgende Resultate :

0,173	Salz	gaben	0,035	Kobalt	=	20,2	pC.
0,221	„	„	0,048	„	„	21,7	„
0,109	„	„	0,024	„	„	22	„
0,270	„	„	0,052	„	„	19,2	„
0,374	„	„	0,178	Wasser	=	5,2	pC. Wasserstoff.
0,192	„	„	0,089	„	„	5,1	„ „
0,325	„	„	0,158	„	„	5,3	„ „

0,477 Salz gaben 0,023 oder 4,8 pC. Sauerstoff mehr, als in dem Kobaltoxydul enthalten ist; 0,319 gaben 0,018 oder 5,6 pC. solchen Sauerstoffs.

0,346	Salz	gaben	0,093	Stickstoff	=	29,4	pC.
0,244	„	„	0,071	„	„	29	„
0,371	„	„	0,1161	„	„	31,3	„
0,368	„	„	0,0997	Ammoniak	=	27	pC.
0,270	„	„	0,0772	„	„	28,5	„
0,368	„	„	0,0987	„	„	26,8	„

Die angeführten Analysen führen zu der Formel :

$$Co_2O_4,\ 3\ NO_5,\ 5\ NH_3,\ 2\ HO,$$

nach welcher sich theoretisch berechnen :

Kobalt	19,5
Ammoniak	28,1
Wasserstoff	5,6
Sauerstoff	5,3
Stickstoff	32,4.

Schwefelsaures Oxykobaltiak. — Die Darstellung des schwefelsauren Oxykobaltiaks machte mir ziemlich grofse Schwierigkeiten; lange Zeit glaubte ich, dafs die Darstellung dieses Salzes unmöglich sey. In der That entsteht bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu schwefelsaurem Kobaltoxydul eine rosenfarbige Flüssigkeit, welche an der Luft braun wird und aus welcher sich nur selten Krystalle von schwefelsaurem Oxykobaltiak absetzen.

Ich erkannte, dafs, um dieses Salz mit Sicherheit zu erhalten, man das Ammoniak nur langsam mit dem schwefelsauren Kobaltoxydul verbinden darf, die Temperaturerhöhung möglichst vermeiden mufs, welche bei der Verbindung des Ammoniaks mit dem Kobaltsalze statt hat, und namentlich nur eine kleine Menge Sauerstoff auf einmal auf die Lösung von Ammoniakkobalt einwirken lassen darf. Um den eben angeführten Bedingungen in einfacher Weise zu genügen, bringe ich Ammoniakflüssigkeit in einen Kolben und in diese Flüssigkeit Krystalle von schwefelsaurem Kobaltoxydul, welche sich nur langsam in dem Ammoniak auflösen; wird dann der Kolben von Zeit zu Zeit geöffnet und die darin enthaltene und ihres Sauerstoffgehalts beraubte Luft durch neue ersetzt, so bedeckt sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit ziemlich grofsen Prismen von schwefelsaurem Oxykobaltiak.

Dieses Salz krystallisirt in olivenbraunen Prismen, die nicht zerfliefslich zu seyn scheinen; es löst sich in ammoniakalischer Flüssigkeit ohne Zersetzung; es wird durch Wasser sogleich zersetzt, unter Sauerstoffentwicklung, Abscheidung eines grünen basischen Salzes und Freiwerden von Ammoniak;

es verhält sich zu den wichtigsten Reagentien ganz nach Art des salpetersauren Oxykobaltiaks.

Dieses Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate :

0,550 Salz gaben 0,1104 Kobalt = 20 pC.
0,362 „ „ 0,0738 „ „ 20,3 „
0,289 „ „ 0,0869 Ammoniak = 30 pC.
0,257 „ „ 0,0727 Schwefelsäure = 28,2 pC.
0,328 „ „ 0,012 Sauerstoff = 3,6 pC.

Der Sauerstoff wurde nach der bei dem salpetersauren Oxykobaltiak angegebenen Weise bestimmt; dieses Verfahren giebt den Gehalt an Sauerstoff zu klein, weil das schwefelsaure Salz bei Behandlung mit einer verdünnten Säure nicht geradeauf zu Kobaltoxydul und Sauerstoff zerlegt wird; es bildet sich auf diese Art immer eine ziemlich beträchtliche Menge von Kobaltoxyd Co_2O_3, welche Sauerstoff zurückhält; bei Wägung dieses Kobaltoxyds und Berücksichtigung des darin mehr als im Oxydul enthaltenen Sauerstoffs findet man, wie ich mich überzeugte, genau die von der Theorie verlangte Menge Sauerstoff.

Die Formel Co_2O_4, 2 SO_3, 5 NH_3, 3 HO für dieses Salz verlangt :

Sauerstoff	5,6 pC.
Kobalt	20,9 „
Ammoniak	30,0 „
Schwefelsäure	28,3 „

Dieses Salz entspricht also nach seiner Zusammensetzung dem im Vorstehenden beschriebenen salpetersauren Salz.

Salzsaures Oxykobaltiak. — Wird die Chlorverbindung des Amoniakobalts dem Einflufs der Luft ausgesetzt, so beobachtet man eine rasche Absorption von Sauerstoff; die Flüssigkeit färbt sich braun, aber es scheidet sich unter keinen Umständen ein den eben beschriebenen Salzen entsprechendes Salz aus; indessen hält die Flüssigkeit gewifs ein salzsaures

Oxykobaltiak in Auflösung, denn sie entwickelt, wie die vorhergehenden Salze, bei dem Sieden Sauerstoff. Ich konnte übrigens das salzsaure Oxykobaltiak erhalten, indem ich die dieses Salz in Lösung enthaltende und bei Einwirkung der Luft auf die Chlorverbindung des Ammoniakobalts entstehende Flüssigkeit mit Chlorammonium sättigte; das Salz schied sich dann in kleinen gelben Prismen aus, welche in Berührung mit Wasser sogleich Sauerstoff entwickelten, wie dies alle in diese Reihe gehörigen Salze thun. Ich habe dieses Salz nicht der Analyse unterworfen, weil es, nach der oben angegebenen Methode dargestellt, stets eine gewisse Menge von salzsaurem Luteokobaltiak beigemengt enthält. Das salzsaure Oxykobaltiak existirt also, aber es ist sehr leicht löslich und scheidet sich nicht unter denselben Umständen ab, wie das salpetersaure und das schwefelsaure Salz dieser Reihe.

(Der Schluſs dieser Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Zur Berührungselectricität;
von *H. Buff.*

Die Anstellung des Volta'schen Fundamentalversuches in Vorlesungen ist oft mit Schwierigkeiten verknüpft, wenn man sich nicht gerade des Bohnenberger'schen Electroscops bedienen will, dessen Gebrauch die Kenntniſs der electrischen Säule eigentlich schon voraussetzt. Auf dem folgendem Wege läſst sich dieser Versuch auch mit dem gewöhnlichen Goldblattelectrometer leicht und mit Sicherheit, und zwar ohne Beihülfe des Condensators anstellen.

Auf einem empfindlichen Bennet'schen Electrometer wird eine ebene, kreisförmige Metallplatte mit abgerundetem

Rande und nicht weniger als drei Zoll Durchmesser befestigt, und eine andere ungleichartige Platte von ähnlicher Gestalt an isolirender Handhabe darauf gelegt. Sind beide einander berührende Flächen recht eben und rein, so zeigt sich beim Abheben der oberen Platte eine geringe Divergenz der Goldblättchen. Berührt man dann die abgehobene Platte mit dem Finger, legt sie wieder auf und entfernt sie von Neuem, so bemerkt man einen fast verdoppelten Ausschlag der Goldblättchen. Durch ein drittes Auflegen, nach vorausgegangener ableitender Berührung und abermaliges Abheben der Platte an ihrer isolirenden Handhabe wird nahe die dreifache Divergenz erhalten. Eben so wird man durch eine vierte, fünfte Wiederholung u. s. w. desselben Verfahrens, immer neue, obschon in abnehmendem Verhältnisse wachsende Zunahmen der Spannung wahrnehmen, bis endlich nach dem zwölften bis zwanzigsten Abheben eine Grenze erreicht ist, die dann nicht merklich mehr überschritten werden kann.

Das beschriebene Verhalten erklärt sich leicht aus der nachfolgenden Betrachtung. Angenommen, in Folge der Berührung zweier Platten K und Z sey auf der ersteren die Electricitätsmenge — e, auf der letzteren + e ausgeschieden und durch die Trennung der Platten frei geworden. K sey auf dem Instrumente festgeschraubt, Z mit der isolirenden Handhabe versehen. Wird die letztere nach dem Abheben ableitend berührt, dann wieder auf die erstere gelegt, so breitet sich die Electricitätsmenge — e über das ganze leitende System aus. Z nimmt davon (1 — n) e auf, während n e auf K zurückbleibt. Durch das zweite Abheben von Z ist die Electricitätsmenge e abermals auf jeder Platte frei geworden, und K enthält daher jetzt e (1 + n). Die Platte Z nach ableitender Berührung wieder aufgelegt, nimmt davon (1 — n) e (1 + n) und

läfst $n\ (1 + n)\ e = (n + n^2)\ e$ auf K zurück. Letztere besitzt folglich nach dem dritten Abheben $e\ (1 + n + n^2)$, nach dem vierten Abheben unter gleichen Bedingungen $e\ (1 + n + n^2 + n^3)$ u. s. w., bis endlich nach einem letzten oder m^{ten} Abheben die Electricitätsmenge :

$$E = e\ (1 + n + n^2 + n^3 + n^4 + \ldots + n^{m-1}) = e\ \frac{1 - n^m}{1 - n}$$

in freien Zustand gesetzt worden ist.

Die durch das letzte Abheben mit der Platte Z entfernte Menge beträgt :

$$(1 - n)\ e\ \frac{1 - n^{m-1}}{1 - n} = e\ (1 - n^{m-1}) = e'.$$

Da n nothwendig ein ächter Bruch ist, so wird n^m eine um so kleinere Zahl, je mehr Abhebungen stattgefunden haben, und endlich verschwindet der Werth von n^m gegen die Einheit. E nähert sich also nach und nach dem Grenzwerthe $\frac{e}{1 - n}$, während zugleich e' die Gröfse von e erreicht. Es ist klar, dafs von diesem Augenblicke an wiederholte Abhebungen keinen Nutzen mehr bringen können. Zugleich erkennt man, dafs eine starke electrische Anhäufung auf diesem Wege nur dann erzielt werden kann, wenn n ein ziemlich grofser Bruch ist.

Mittelst des Goldblattelectrometers erreicht man diese Bedingung in ziemlich befriedigender Weise, wenn man dazu Blättchen von 3 Zoll Länge und höchstens 1 Linie Breite wählt. Dieselben hängen vom unteren Ende eines dicken Metalldrahts herab, der dem gröfseren Theil seiner Länge nach mit einer dicken Schicht Schellack umgeben und durch einen gut anschliefsenden Kork zur Hälfte in eine geräumige Digerirflasche von etwa 1 Mafs Inhalt luftdicht eingelassen ist. Am oberen Ende der hervorragenden Hälfte wird die eine Metallplatte in wagerechter Lage angeschraubt. Zum

Einsetzen des Drahts wählt man am besten einen trocknen Tag und erhitzt zuvor die Glaswände der Flasche, um alle anhängende Feuchtigkeit zu entfernen. Man gewinnt durch diese Vorsicht ein vortrefflich isolirtes System. Die möglichste Trockenheit im Innern des Glasgehäuses ist defshalb von besonderer Wichtigkeit, weil die freigewordene Electricität auf den langen und schmalen Goldblättchen sich vorzugsweise anhäuft und hier eine ungleich stärkere Spannung annimmt, als auf den ebenen, am Rande abgerundeten Platten.

Wenn man die beschriebenen Versuche nach und nach mit verschiedenartigen, gleichgestalteten Platten ausführt, z. B. Zink-Kupfer, Zink-Eisen, Eisen-Kupfer und endlich Zink-Zink, so bemerkt man, dafs nur in dem letzteren Falle die electrische Erregung ganz ausbleibt. Zwischen Eisen und Kupfer ist sie, obschon bemerkbar, doch selbst nach einer gröfseren Zahl von Abhebungen sehr gering. Zink mit Kupfer oder mit Eisen bewirkt aber eine ziemlich starke Ansammlung von Electricität, deren Effect auf weitere Entfernung deutlich wahrnehmbar wird.

Zusammensetzung des Mineralwassers zu Schlangenbad; nach *Fresenius* *).

Fresenius hat im Anschlufs an seine Analysen der Mineralwasser zu Wiesbaden und Ems **) auch das zu Schlan-

*) Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, III.

**) Vergl. diese Annalen LXXXII, 249.

genbad untersucht, und zwar das der wärmsten Quelle (der hintersten im unteren Badehause), deren Temperatur 30,5° C. ist. Das specifische Gewicht dieses Mineralwassers ergab sich = 1,000234. Er fand (in der freien Kohlensäure ist die zur Bildung saurer kohlensaurer Salze nöthige mit einbegriffen, und ihre Menge ist in Cubikcentimetern respect. Cubikzoll für die Quellentemperatur und 28 Zoll Barometerstand ausgedrückt) :

	In 1000 Grm.	In 1 Pfund = 7680 Gran
Schwefels. Kali	0,011868 Grm.	0,091146 Gran
Chlorkalium	0,005844 „	0,044882 „
Chlornatrium	0,237757 „	1,825974 „
Phosphors. Natron	0,000620 „	0,004762 „
Kohlens. Natron	0,010290 „	0,079027 „
Kohlens. Kalk	0,032667 „	0,250882 „
Kohlens. Magnesia	0,006215 „	0,047731 „
Kieselsäure	0,032623 „	0,250545 „
Kohlens. Lithion	zweifelhafte Spur	
Bors. Natron	höchst geringe Spur	
Fluorcalcium	höchst geringe Spur	
Kiesels. Thonerde	Spur.	
Summe der festen Bestandtheile	0,337884 Grm.	2,594949 Gran
Freie Kohlensäure	0,086981 Grm. = 85,2 Cubikcentim.	0,668014 Gran = 2,726 Cubikzoll.

Preisaufgaben der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Harlem.

Aus dem neuesten Programme dieser Gesellschaft theilen wir folgende Preisaufgaben mit :

Aus Anlafs ihrer Säcularfeier (am 21. Mai 1852) beschlofs die Gesellschaft zwei aufserordentliche Preise auszusetzen :

Einen von 1000 holländischen Gulden für das bedeutendste Werk in einem der Zweige der Naturwissenschaften, welches in dem Verlauf von vier Jahren nach der Säcularfeier (21. Mai 1852) erscheint.

Einen von 2000 holländischen Gulden dem Urheber der bedeutendsten unter den grofsen Entdeckungen, welche in einem Zweig der Naturwissenschaften im Verlauf dieser vier Jahre gemacht werden.

Die zur Preisbewerbung bestimmten Werke und Schriften müssen vor dem 21. Mai 1856 bei dem Secretariat der Gesellschaft zu Harlem eingereicht werden.

Wiederholte Frage, vor dem 1. Januar 1854 zu beantworten:

Ungeachtet der Kennzeichen, welche die s. g. halogenen Körper, das Chlor, das Jod und das Brom, unterscheiden, kann man doch die Beziehungen, welche sie unter einander verknüpfen, nicht verkennen, so dafs es zu zweifeln erlaubt ist, ob dieselben wirklich zu den elementaren Substanzen zu rechnen sind; namentlich da man sie in der Natur fast stets zusammen oder verbunden findet.

Die Gesellschaft verlangt eine neue genaue und experimentale Untersuchung dieser Substanzen, eine Beurtheilung dessen, was über ihre Darstellung und ihre Entwicklung aus chemischen Verbindungen veröffentlicht worden ist, sowohl hinsichtlich der Mittel, deren man sich bediente, als hinsichtlich der entsprechenden oder nicht entsprechenden Mengen, welche man nach diesen verschiedenen Methoden erhalten hat.

Neue Fragen, vor dem 1. Januar 1854 zu beantworten.

Die Anwendung des Jods dehnt sich stets mehr aus, und in Folge davon steigt der Preis dieser Substanz stetig; da das

Jod aus Seepflanzen, z. B. Algen und andern am Meer oder in der Nähe des Ufers wachsenden Pflanzen, ausgezogen werden kann, wie auch aus Schwämmen, Seesternen und Medusen, so bietet sich die Frage, ob die Darstellung dieser Substanz nicht für die Niederlande zu einem nützlichen Industriezweig werden könne. Die Gesellschaft verlangt defshalb eine chemische und technische Untersuchung der genannten Meeresproducte von den niederländischen Küsten, um selbst entscheiden zu können, ob die Darstellung des Jods im Grofsen in diesem Lande mit Erfolg unternommen werden könne.

In der letzten Zeit hat man das Vorhandenseyn des Jods in dem Wasser und in der Luft einiger Gegenden dargethan, und damit die Abwesenheit der Kropfkrankheit in diesen Gegenden in Beziehung gebracht. Die Gesellschaft wünscht, dafs man in verschiedenen Oertlichkeiten der Niederlande, namentlich in der Nähe des Meeres, das Trinkwasser und die atmosphärische Luft hinsichtlich eines Jodgehalts untersuche.

Früher gestellte Fragen, vor dem 1. Januar 1853 zu beantworten.

Die Gesellschaft wünscht, dafs eine genaue chemische Zerlegung von Canabis sativa ausgeführt werde, mit besonderer Beachtung des darin enthaltenen narcotischen Princips, das man als die Ursache der merkwürdigen Eigenschaften des *Haschisch* der Orientalen betrachtet. Sie fragt, ob dieses Princip eine eigenthümliche Substanz (Canabin) ist, und in diesem Falle, wie man es am besten darstellt und welche seine Kennzeichen und Eigenschaften sind.

Das Krystallisiren geschmolzener oder aufgelöster Substanzen hängt von einer grofsen Zahl von Umständen ab, z. B. von der Gegenwart eines schon gebildeten Krystalls, dem Einflufs der Luft, falls die Lösung im leeren Raume bewerkstelligt wurde. Die Gesellschaft wünscht, dafs die

Ursachen, welche den Beginn der Krystallisation und somit den Uebergang der verschiedenen Körper aus dem flüssigen in den festen Zustand bedingen, durch Versuche erforscht und bestimmt werden mögen.

Der gewöhnliche Preis für eine genügende Antwort auf jede dieser Fragen ist eine goldene Medaille, 150 holländische Gulden werth, und aufserdem eine Belohnung von 150 holländischen Gulden, wenn die Antwort deren würdig erachtet wurde. Die Antworten, leserlich in holländischer, französischer, englischer, italiänischer, lateinischer oder deutscher Sprache (im letztern Fall mit lateinischen Buchstaben) geschrieben, sind frankirt und in üblicher Weise mit Devise und einem den Namen enthaltenden versiegelten Zettel versehen an J. G. S. van Breda, beständigen Secretär der Gesellschaft zu Harlem, einzuschicken.

Ausgegeben den 14. August 1852.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXIII. Bandes drittes Heft.

Ueber das Zweifach-Chlorzinn und einige Verbindungen desselben;

von Dr. *W. Casselmann* zu Wiesbaden.

Für das wissenschaftliche System der Chemie ist es von grofser Wichtigkeit, festzustellen, ob es aufser den Amphigenen noch andere Elemente giebt, deren Verbindungen mit electropositiveren Radicalen wieder das Bestreben haben, sich untereinander zu vereinigen. Es sind bis jetzt nur wenige solcher Doppelverbindungen bekannt, und zwar nur solche, in denen ein Halogen der in beiden Theilen übereinstimmende electronegative Bestandtheil ist. Aber auch diese Gruppe von Körpern verdient noch weit ausführlicher erforscht zu werden, denn namentlich ist die Anzahl der Metalloïde sehr gering, von denen Verbindungen mit Halogenen bekannt sind, welche sich wieder mit andern Halogenverbindungen vereinigen, und einige dieser Substanzen werden von den meisten Chemikern noch nach andern Formeln zusammengesetzt aufgefafst (Borfluorwasserstoff, Kieselfluorwasserstoff etc. etc.), so dafs es mindestens zweifelhaft erscheint, ob sie hierher gerechnet werden dürfen oder nicht.

Es schien mir daher ein nicht ganz undankbares Vorhaben, nachzuforschen, ob nicht eine gröfsere Anzahl solcher Doppelverbindungen dargestellt werden kann, und unter welchen Bedingungen sie sich bilden und zersetzen, und nach meinen dabei gemachten Erfahrungen zweifle ich nicht, dafs viele solche Substanzen existiren, die sich der Wahrnehmung der Chemiker bislang entzogen haben. Eine derselben glaube ich ausführlich genug studirt zu haben, um einige Beobachtungen darüber mittheilen zu können, welche für das wissenschaftliche Publikum nicht ganz ohne Interesse seyn werden.

Es ist dies eine Verbindung von

Zweifach-Chlorzinn mit Fünffach-Chlorphosphor,
$(2\ SnCl_2 + PCl_5)$

ein weifser, fester Körper von eigenthümlichem, höchst penetrantem Geruch, der bei ungefähr 200° gasförmig wird und in lebhaft glänzenden farblosen Krystallen sublimirt, jedoch rasch wieder, selbst in hermetisch verschlossenen Gefäfsen, oft schon nach mehreren Minuten in ein amorphes Pulver zerfällt. An der Luft raucht die Substanz stark und zieht rasch Wasser an. Hierdurch entstehen, ohne dafs irgend eine Zersetzung der Substanz stattfindet, zuerst farblose, klare Krystalle, welche nicht selten die Länge von mehreren Linien erreichen und einigemale bis zu ein Zoll Länge beobachtet wurden. Dieselben gehören dem klinorhombischen Systeme an und zeigen die Flächen $\infty P \infty$, ∞P und P *). Die Krystalle zerfliefsen jedoch durch weitere Wasseranziehung so rasch, dafs eine Isolirung nicht möglich war; ja es gelingt nicht einmal, eine in einem Glasrohr mit kleiner Oeff-

*) Nach einer Bestimmung, welche Hr. Dr. Erlenmeyer auszuführen die Güte hatte.

nung befindliche geringe Menge der Verbindung in Krystalle verwandelt zu erhalten, weil stets der der Oeffnung näher befindliche Theil eher zerfliefst, bevor der übrige in Krystalle verwandelt worden ist. Es ist demnach bis jetzt nicht gelungen, eine Analyse dieses krystallisirten Körpers oder weitere Versuche über seine Constitution vorzunehmen, welche letztere jedenfalls von grofsem Interesse seyn würden. Es ist jedoch kaum irgend eine Annahme so wahrscheinlich, als dafs das Wasser als Krystallwasser vorhanden ist, und wenn dem so seyn sollte, so würde der in Rede stehende Körper ein neuer Beweis von der unendlich vielseitigen Verwandtschaft des Wassers seyn.

In einer etwas gröfseren Menge Wassers löst sich die Substanz ohne Gasentwicklung, unter starker Erhitzung, vollkommen auf, und die Flüssigkeit enthält Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure und Phosphorsäure. — Bei einem gröfseren Zusatz von Wasser scheidet sich nach kurzer Zeit, namentlich in der Wärme, phosphorsaures Zinnoxyd als eine steife Gallerte ab, welche sich oft, wenn die Wassermenge nicht zu grofs ist, nach einiger Zeit so verdickt, dafs das Gefäfs umgekehrt werden kann, ohne dafs die Masse herausfliefst. Die Ausscheidung des phosphorsauren Zinnoxyds ist desto vollständiger, je verdünnter die Auflösung, niemals aber ist sie vollständig; ja selbst als das zweitausendfache Gewicht Wasser angewandt wurde, blieb in der Lösung noch eine Spur Zinn zurück. Das hierbei ausgeschiedene phosphorsaure Zinnoxyd scheint jedoch zum Theil wieder durch Wasser zersetzbar zu seyn, denn erst nach unsäglichem Auswaschen gelangt man, unter auffallender Volumverminderung des Niederschlags, zu dem Punkte, bei welchem das Waschwasser bei Zusatz von Salmiak, Ammoniak und Bittersalz keinen Niederschlag mehr giebt. Ob die Zusammensetzung des sodann zurückbleibenden, noch bedeutende Mengen Phosphorsäure enthaltenden Niederschlags

constant ist oder nicht, ist ein Gegenstand, mit dessen genauerer Erforschung ich noch beschäftigt bin; es scheint derselbe wenigstens etwas in Wasser löslich zu seyn und durch sehr lange Einwirkung des Wassers noch weiter zersetzt zu werden. Denn wenn man bis zu dem Punkte des Auswaschens gelangt ist, dafs in dem Waschwasser durch andere Reagentien keine Phosphorsäure mehr aufgefunden werden kann, so giebt molybdänsaures Ammoniak mit Salpetersäure in der Siedhitze noch eine sehr deutliche Reaction, welche jedoch bei weiter fortgesetztem Auswaschen nicht mehr abnimmt; auch zeigt das Wasser, wenn es einige Tage gestanden hat, eine schwache Trübung, wahrscheinlich von Zinnoxyd.

Die Verbindung des Zweifach-Chlorzinns mit Fünffach-Chlorphosphor bildet sich, wenn Dreifach-Chlorphosphor auf die von H. Rose*) entdeckte Verbindung des Zweifach-Chlorzinns mit Zweifach-Chlorschwefel einwirkt, wobei aufserdem noch Halb-Chlorschwefel und freier Fünffach-Chlorphosphor gebildet werden; ferner wenn Fünffach-Chlorphosphor auf jene Verbindung einwirkt, wobei Chlor, Einfach-Chlorschwefel und Halb-Chlorschwefel austreten; endlich auch bei directer Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Zweifach-Chlorzinn.

Wird die gelbe krystallisirte Verbindung $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ in einem Glasrohre mit angeblasener Kugel mit Dreifach-Chlorphosphor übergossen, so findet nur eine geringe Einwirkung statt, in Folge welcher eine kleine Menge einer weifsen Substanz sich abscheidet. Ist ein Theil der Schwefelverbindung flüssig, so entsteht sogleich ein weifser Niederschlag. Als aber ein solches Gemenge in einem Strome von trocknem Salzsäuregas — in welchem die Schwefelverbindung bei gelindem Erhitzen sich schwieriger zersetzt, als in Luft —

*) Pogg. Ann. XLII, 517.

mit einer angefügten, durch Kochsalz und Schnee abgekühlten Vorlage, welche auf der andern Seite mit einem Chlorcalciumrohre in Verbindung stand, mäfsig erhitzt wurde, fand eine rasche Zersetzung statt.

In die Vorlage ging hierbei eine breiige gelbliche Masse, *a*, über, und in dem Gefäfse selbst blieb eine weifse amorphe Substanz *b* zurück. Erstere wurde im Luftbade mit angefügter abgekühlter Vorlage erhitzt. In einer Temperatur zwischen 100° und 120° ging nach und nach eine klare Flüssigkeit von Geruch und Farbe des Halb-Chlorschwefels über, welche in Wasser untersank und sich damit unter Abscheidung reichlichen Schwefels in unterschweflige Säure und Salzsäure zersetzte. Als sie abermals in das Luftbad gebracht und rasch erhitzt wurde, gerieth sie ins Sieden, als das gleichfalls im Luftbade mit seiner Kugel in der Nähe der Kugel, welche die Flüssigkeit enthielt, befindliche Thermometer 145° zeigte. Die Flüssigkeit war also in der That Halb-Chlorschwefel, dessen Siedepunkt bei 139° liegt. Der Rückstand aus der breiigen Masse *a* stimmte vollkommen mit der Substanz *b* überein.

Beide waren Gemenge von Fünffach-Chlorphosphor und 2 $SnCl_2$ + PCl_5; sie begannen nämlich im Luftbade in einer Temperatur, in welcher das Thermometer 140° zeigte, eine weifse, in der Wärme etwas ins Gelbliche gefärbte feste Substanz in eine angefügte Vorlage übergehen zu lassen, welche sich in Wasser unter Erhitzung auflöste. Die Lösung war frei von jeder Schwefelverbindung, sowie von phosphoriger Säure, und enthielt nur Phosphorsäure und Salzsäure; bisweilen auch wohl sehr geringe Mengen von Zweifach-Chlorzinn, da das Sublimat nur schwierig von der bei 200° gasförmig werdenden Zinnverbindung erhalten wird. Die Temperatur wurde allmälig bis 160° gesteigert, und das Sublimat analysirt.

I. 0,21775 Grm. der Substanz gaben (nach Abscheidung einer höchst geringen Spur Zinns durch Schwefelwasserstoff, welche 0,0005 Grm. $\dot{S}n$ liefert) 0,749 Grm. AgCl, entsprechend 0,1851 Grm. Cl, und 0,118 $\ddot{P}\,\dot{M}g^2$, entsprechend 0,0332 P. Den gefundenen 0,0005 Grm. $\dot{S}n$ entsprechen 0,0003 Grm. Sn und 0,0003 Grm. Chlor, wonach die Gesammtmenge der Substanz, da man den mit dem $SnCl_2$ verbundenen PCl_5 nicht in Abzug zu bringen braucht, 0,21715 Grm. und die des Chlors 0,1848 Grm. wog, also 85,10 pC. Chlor und 15,28 pC. Phosphor.

II. Bei einer andern Quantität der Substanz, welche in einer Art erhalten wurde, die eine Wägung unmöglich machte, wurden erhalten: 0,006 Grm. $\dot{S}n$, entsprechend, 0,0056 Cl, 0,1795 Grm. AgCl, entsprechend 0,0444 Grm. Cl, nach Abzug obiger 0,0056 Grm. Cl noch 0,0388 Grm. Cl, und 0,0255 $\ddot{P}\,\dot{M}g^2$, entsprechend 0,00713 P, wonach resultirten 84,40 pC. Cl und 15,59 pC. P.

Zusammenstellung:

	gefunden		
	I.	II.	berechnet
Cl_5	85,10	84,40	84,97
P	15,28	15,59	15,03
	100,38	99,99	100,00.

Es war demnach die zwischen 140° und 160° übergehende Substanz Fünffach-Chlorphosphor.

Nachdem die Temperatur längere Zeit bei 160° erhalten war, ging kein Fünffach-Chlorphosphor mehr über, und als sodann die Temperatur allmälig so weit erhöht wurde, dafs das Thermometer 220° zeigte, sublimirte die Verbindung $2\,SnCl_2 + PCl_5$ langsam, schon bei etwas unter 200° anfangend, von der untern Wand des Glasröhrchens an die obere in kleinen durchsichtigen, glänzenden Krystallen, die aber sehr bald, nachdem das Rohr zugeschmolzen war, wieder zu amorphem Pulver verfielen.

Die bei den beschriebenen Versuchen erhaltenen verschiedenen Quantitäten der Verbindung lagen den Analysen der Verbindung II, III und IV zum Grunde.

Die Analyse wurde zu verschiedenen Malen in etwas abgeänderter Weise vorgenommen. Die einfachste und beste Methode besteht darin, dafs ein zugeschmolzenes gewogenes Röhrchen mit der Substanz am einen Ende geöffnet und rasch unter Wasser getaucht wurde. Es stieg hierbei das Wasser stets etwas in die Höhe, ein Beweis, dafs etwas von der Substanz als Dampf vorhanden war, ein Umstand, welcher eine absolute Genauigkeit bei der Abwägung der Substanz etwas beeinträchtigen mufste.

Sobald das Wasser mit den an der Wand des Glases zu unterst sitzenden Portionen zusammentraf, fand eine so starke Erhitzung statt, dafs das Wasser wieder aus dem Rohre getrieben wurde und auch eine oder zwei Luftbläschen austraten, wodurch nach dem Erkalten eine neue Erhöhung des Wassers eintrat. Es wurde jedoch ein solches Austreten von Luft möglichst zu vermeiden gesucht, weil dabei doch immer ein geringer Verlust des Dampfes eintreten kann; um so mehr als eine vollständige Erhebung des Wassers nicht erforderlich ist, denn wenn die Substanz hinreichend lange in der feuchten Atmosphäre gewesen, war sie vollständig in Krystalle verwandelt, welche sich ohne Verlust herausspülen liefsen. In die so erhaltene Flüssigkeit wurde, ohne dafs man das ausgeschiedene phosphorsaure Zinnoxyd davon trennte, Schwefelwasserstoffgas geleitet, und das Zweifach-Schwefelzinn, nachdem die Flüssigkeit so lange bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft gestanden hatte, dafs sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff roch, abfiltrirt und als Zinnoxyd unter Beobachtung der erforderlichen Vorsichtsmafsregeln bestimmt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem sich durch Zusatz einiger Tropfen Kupfervitriollösung von der vollständigen Entfernung

des Schwefelwasserstoffs überzeugt worden, nach Zusatz der erforderlichen Menge Salpetersäure durch Silbersolution gefällt, nach dem Abfiltriren etwas eingedampft, durch Schwefelwasserstoff von Silber und Kupfer befreit, abermals und zwar bis auf ein kleines Volumen eingedampft, durch Ammoniak übersättigt und zur Fällung der Phosphorsäure mit einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurer Bittererde und Salmiak vermischt.

Das Ergebnifs dieser Analyse ist unten unter Nr. I angeführt.

Die übrigen Analysen führte ich aus, ehe ich erkannt hatte, dafs das durch Wasser ausgeschiedene phosphorsaure Zinnoxyd keine constante Zusammensetzung hat, und indem ich beabsichtigte, die Zusammensetzung desselben zugleich mit zu ermitteln, filtrirte ich dasselbe auf einem gewogenen Filtrum ab, wusch es so lange aus, bis das Waschwasser durch Silbersolution nicht mehr getrübt wurde, und analysirte die abfiltrirte Flüssigkeit wie oben beschrieben. Das phosphorsaure Zinnoxyd wurde im Wasserbade getrocknet, gewogen, in Salzsäure aufgelöst und das Zinnoxyd und die Phosphorsäure darin, wie oben beschrieben, bestimmt. Bei der Analyse III trat ein Versehen ein, in Folge dessen die Wägung der angewandten Substanz unzuverlässig erschien, weswegen hierbei nur das Verhältnifs von Sn, Cl und P bestimmt wurde.

I. Es wurden hierbei erhalten aus 0,96125 Grm. 0,3135 Grm. $\dot{S}n$, entsprechend 0,2464 Grm. = 25,61 pC. Sn; 2,636 Grm. AgCl, entsprechend 0,6517 Grm. = 67,80 pC. Cl, und 0,2225 Grm. $\dot{P}\,Mg^2$, entsprechend 0,0626 Grm. = 6,51 pC. P.

II. Aus 1,0055 Grm. Substanz 0,317 Grm. $\dot{S}n$, entsprechend 0,2493 Grm. = 24,79 pC. Sn; 2,8125 Grm. AgCl, entsprechend 0,6953 Grm. Cl = 69,15 pC. Cl, und 0,2067 Grm. $\dot{P}\,Mg^2$, entsprechend 0,0581 Grm. = 5,78 pC. P.

III. Auf 0,4677 Grm. $\dot{S}n$, entsprechend 0,3777 Grm. = 26,56 pC. Sn, 3,7705 Grm. AgCl, entsprechend 0,9326 = 67,36 pC. Cl, und 0,2988 Grm. $\dot{P}\,Mg^2$, entsprechend 0,0841 Grm. = 6,07 pC. P.

IV. Aus 1,01575 Grm. Substanz 0,3224 Grm. $\dot{S}n$, entsprechend 0,2535 Grm. = 24,96 pC. Sn, und 0,25805 Grm. $\dot{P}\,Mg^2$, entsprechend 0,0727 Grm. = 7,15 pC. P.

Zusammenstellung :

	gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	berechnet
Sn_2	25,61	24,79	26,56	24,96	25,12
Cl_9	67,80	69,15	67,36	—	68,17
P	6,51	5,78	6,08	7,15	6,71
	99,92	99,72.			

Es ist daher kein Zweifel, dafs die erwähnte Formel der in Rede stehenden Substanz zukommt.

Die Zersetzung von $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ mit PCl_5 ist demnach folgende :

$$2\,(SnCl_2 + 2\,SCl_2) + 3\,PCl_5 = (2\,SnCl_2 + PCl_5) + 2\,PCl_5 + 2\,S_2Cl.$$

Es bleibt mir nun noch übrig, Einiges über die oben erwähnten andern Entstehungsweisen der Phosphorverbindung zu bemerken.

Ich liefs Fünffach-Chlorphosphor in einem Strome von Chlorgas auf die Verbindung $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ sublimiren und erhitzte dieses Gemenge im Chlorstrome allmälig. Bei 30 und einigen Graden sublimirte die Verbindung $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ unverändert über, in höherer Temperatur ging ein Gemenge von Einfach-Chlorschwefel oder Halb-Chlorschwefel mit wenig Fünffach-Chlorphosphor und der Verbindung $2\,SnCl_2 + PCl_5$ über, welche beiden letztern Substanzen ebenfalls in dem Gefäfse, in welchem PCl_5 und $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ auf einander wirkten, sich vorfanden, von denen die Zinnphosphorverbin-

dung, nach Entfernung des Fünffach-Chlorphosphors zur Analyse I verwendet wurde.

Bei unmittelbarer Einwirkung auf Zweifach-Chlorzinn zeigt der Fünffach-Chlorphosphor eine viel geringere Neigung zu demselben, als wenn er dasselbe aus der Verbindung mit Zweifach-Chlorschwefel entnehmen mufs, eine Thatsache, welche die Analogie der Verbindung mit Sauerstoffsalzen nur zu erhöhen im Stande ist, insofern die Sauerstoffsäuren sich auch mit einer grofsen Anzahl Basen leichter vereinigen, wenn letztere aus andern Verbindungen auszutreten im Begriffe sind, als wenn eine unmittelbare Einwirkung statt findet.

Es wurde Fünffach-Chlorphosphor mit Zweifach-Chlorzinn übergossen und die Masse im Luftbade erhitzt, wobei zwischen 120° und 130° nur Zweifach-Chlorzinn und zwischen 140° und 160° reiner Fünffach-Chlorphosphor überging, während die Verbindung $2\,SnCl_2 + PCl_5$ zurückblieb, welche zwischen 200° und 220° krystallinisch sublimirte.

Dreifach-Chlorphosphor und Zweifach-Chlorzinn wirken nicht auf einander ein. Vermischt man beide mit einander, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche sich in Wasser vollständig auflöst. Die Lösung enthält Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure und phosphorige Säure, aber kein Einfach-Chlorzinn. Da demnach keinerlei Reduction eines der zusammengemischten Stoffe stattgefunden hat, so läfst sich hieraus muthmafsen, dafs nichts von der Verbindung $2\,SnCl_2 + PCl_5$ entstanden seyn kann. Wird das Gemenge erhitzt, so beginnt es bei 80° zu sieden, der Siedepunkt steigt aber allmälig bis 130°, und während des Siedens geht ein Gemenge von PCl_5 und $SnCl_2$ über. In der Regel bildet sich freilich bei der Vermischung von Dreifach-Chlorphosphor und Zweifach-Chlorzinn ein geringer, weifser, flockiger Niederschlag, welcher bei der geschilderten Destillation zurückbleibt und sich als $2\,SnCl_2 + PCl_5$

zu erkennen giebt, dessen Entstehung jedoch wahrscheinlich einem Gehalte des Dreifach-Chlorphosphors an Fünffach-Chlorphosphor zuzuschreiben ist. Diese Verunreinigung scheint mir jeder Dreifach-Chlorphosphor zu enthalten, indem er sich langsam in Phosphor und Fünffach-Chlorphosphor zersetzt. Eine vor sechs Jahren dargestellte, mehreremale rectificirte Quantität Dreifach-Chlorphosphor, welche seitdem öfters in andere Gefäfse übergegossen wurde, setzt noch fortwährend Phosphor ab.

Versuche, durch Einwirkung von Chlor auf phosphorsaures Zinnoxyd oder ein Gemenge desselben mit Kohle in der Rothglühhitze die Verbindung $2\,SnCl_2 + PCl_3$ zu erhalten, mifslangen ebenfalls.

Die vorstehend geschilderten Versuche hatte ich zuerst in der Absicht unternommen, zu versuchen, ob nicht aus der Verbindung von

Zweifach-Chlorzinn und Zweifach-Schwefelzinn

der electronegative Bestandtheil abgeschieden und für sich dargestellt werden könne, und habe bei dieser Gelegenheit einen Theil der von H. Rose bereits vor längerer Zeit beschriebenen Versuche über den zuletztgenannten Körper wiederholt, wobei sich mir einige Beobachtungen darboten, welche als Ergänzungen der Resultate des genannten Chemikers einiges Interesse finden dürften.

Die Verbindung von Zweifach-Chlorzinn mit Zweifach-Chlorschwefel ($SnCl_2 + 2\,SCl_2$) wird nach Rose dargestellt, wenn man über Musivgold in gewöhnlicher Temperatur Chlorgas leitet, wobei eine bräunliche Flüssigkeit entsteht, welche sich in einem Strome von Chlorgas überdestilliren läfst und gröfstentheils in Gestalt goldgelber, glänzender Krystalle erstarrt. Rose fand auch, dafs sie sich aus einem kalt gehaltenen Gemische von Halb-Chlorschwefel mit Zweifach-Chlorzinn

bilde, wobei dann eine Auflösung von Schwefel in Halb-Chlorschwefel beigemengt bleibe, die sich nur schwierig davon trennen lasse. Rose führt ferner an, dafs die Krystalle in der Sommerwärme zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, welche in der Kälte wieder erstarrt *).

Bei der Wiederholung dieser Versuche erhielt ich die nämlichen Resultate. Die Krystalle werden am gröfsesten und schönsten, wenn man entweder Chlorgas in grofser Kälte auf Musivgold einwirken läfst, wobei aber die vollständige Zersetzung mehrere Tage erfordert, oder wenn sie sich allmälig aus einem Gemenge von Halb-Chlorschwefel und Zweifach-Chlorzinn bilden. Aus einem solchen Gemenge sublimirten sich bei meinen Versuche in einem zugeschmolzenen Glase einmal freiwillig an der Wandung des Glases Krystalle, welche deutlich als ringsum sehr wohl ausgebildete Rhomboëder zu erkennen waren, und unter denen sich selbst einmal eins befand, dessen Kanten die Länge von ungefähr einer Linie besafsen.

Interessant ist das Verhalten der Verbindung in der Wärme. Schon bei einigen vierzig Graden wird sie rasch zersetzt; man sieht sie schmelzen und beobachtet eine so lebhafte Chlorgasentwicklung, dafs die noch ungeschmolzene Substanz zu sieden scheint; in eine angefügte Vorlage destillirt ein Gemenge von Einfach-Chlorschwefel und Zweifach-Chlorzinn über, während in dem erhitzten Gefäfse ein Gemenge von Halb-Chlorschwefel und Zweifach-Chlorzinn zurückbleibt, welches erst bei 110° bis 120° überdestillirt. Beim Erkalten regenerirt sich die Substanz wieder zum grofsen Theil, wenn der Apparat zusammengefügt bleibt, auf Kosten der Chloratmosphäre, und erst ein sehr oft wiederholtes Ueberdestilliren vermag durch successive Entfernung des Chlors die Zersetzung

*) Pogg. Ann. XLII, 517 ff.

zu vollenden. In niedrigerer Temperatur, bei etwa 30°, sublimirt die Verbindung langsam, jedoch auch hierbei findet stets eine geringe Zersetzung statt, wahrnehmbar an einer Chlorgasentwicklung und einer geringen Menge rothgelber Flüssigkeit, welche die sublimirten Krystalle umgiebt. Vollkommen frei von Zersetzungsproducten konnte ich die Substanz ohne Beihülfe einer Chloratmosphäre nur dadurch sublimirt erhalten, dafs ich an die Glaskugel, in welcher sie sich in gewöhnlicher Zimmertemperatur befand, eine durch Kochsalz und Eis sehr kalt erhaltene Vorlage anfügte, in welcher zwar spärliche, aber sehr reine Mengen der Substanz übergingen.

Rose hat gezeigt, dafs die Substanz sich mit Wasser in Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure zersetzt, so wie dafs die Lösung beim Kochen lösliches Zinnoxydhydrat absetzt, und dafs sich nach einiger Zeit aus der unterschwefligen Säure Schwefel und schweflige Säure bilden. Die Abscheidung des Zinnoxyds findet, wenn die richtige Quantität Wasser angewandt worden ist, nach einiger Zeit schon in gewöhnlicher Temperatur ebenso statt, wie aus einer reinen Lösung von Zweifach-Chlorzinn. Liegt die Substanz an der Luft, so findet auf Kosten der Feuchtigkeit derselben unter lebhaftem Rauchen dieselbe Zersetzung statt, nur scheidet sich das Zweifach-Chlorzinn dabei im Anfang in Krystallen ab.

Beim Auflösen der Substanz in mehr Wasser findet eine heftige Erhitzung statt, weswegen ich vermuthete, dafs die eigentliche Einwirkung des Wassers eine andere seyn möchte, dafs aber die Temperaturerhöhung nach Abscheidung und Auflösung des Zweifach-Chlorzinns den Zweifach-Chlorschwefel in Halb-Chlorschwefel und Chlorgas zersetze, von denen ersterer Salzsäure, unterschweflige Säure und Schwefel bilde, und letzteres einen Theil dieser beiden oder eines von ihnen in Schwefelsäure verwandele. Um hierüber Gewifsheit zu

erlangen, liefs ich eine Quantität der Substanz sich in einer so niedrigen Temperatur und so allmälig an der feuchten Luft zersetzen, dafs eine derartige Temperaturerhöhung ausgeschlossen bleiben mufste. Ich vergrub ein Glasrohr, welches am einen Ende verschlossen war, am andern eine kleine Oeffnung hatte und im Innern an seiner Wandung zur Hälfte dicht mit der Substanz überzogen war, bis fast zur obern Oeffnung in Schnee und sorgte dafür, dafs letzterer während dreier Wochen — so lange dauerte die Zersetzung — stets in einer Dicke von mehreren Zollen vorhanden war. Als der eigenthümliche Geruch der Substanz verschwunden war, wurde die Glasröhre aus dem Schnee herausgenommen und zeigte im Innern nur eine weifse, mit wässeriger, saurer Flüssigkeit imprägnirte Krystallmasse, welche sich in Wasser vollständig, ohne die mindeste Abscheidung von Schwefel auflöste, und nach stärkerer Verdünnung Zinnoxydhydrat fallen liefs. Da den Zersetzungsproducten kein Schwefel eingemengt war, so konnte weder dieser selbst, noch unterschweflige Säure gebildet gewesen seyn, weil auch letztere unter dem Einflufs der freien Säure alsbald nach ihrer Entstehung Schwefel abgesetzt haben würde. Die Auflösung enthielt nur Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure und Schwefelsäure, dagegen keine unterschweflige Säure. Es ist demnach klar, dafs sich die Substanz bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung unter dem Einflusse des Wassers nur in Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure und schweflige Säure zersetzt, ein Zersetzungsprocefs, der deswegen nicht ohne Wichtigkeit ist, weil man sieht, dafs der Zweifach-Chlorschwefel sich gegen Wasser in derselben Weise wie alle höhern Chlorverbindungen der Metalloïde verhält, insofern bei der Zersetzung unter Salzsäurebildung eine directe Substitution von Chlor durch Sauerstoff eintritt, in Folge welcher eine der zersetzten Chlorverbindung analoge Oxydationsstufe entsteht. Man kann zwar weder während der Zersetzung den Geruch

nach schwefliger Säure wahrnehmen, noch nach Vollendung der Zersetzung in der Auflösung der Zersetzungsproducte schweflige Säure nachweisen; allein da jener Geruch durch den weit penetranteren der noch unzersetzten Substanz maskirt wird und die entstehende schweflige Säure bald darauf durch den Sauerstoff der Luft in Schwefelsäure verwandelt wird, so kann hieraus keine Andeutung auf einen andern Zersetzungsproceſs geschöpft werden.

Die wichtigste Frage, betreffend die in Rede stehende Substanz, besonders in Beziehung auf ihre Constitution, ist jedoch offenbar die, ob es nicht gelingen werde, ihre beiden Bestandtheile aus ihr selbst zu isoliren. Rose hat die Constitution mit Hülfe der Analyse, aus den Zersetzungsproducten mit Wasser geschlossen. Wichtiger würde es seyn, wenn sich sowohl das Zweifach-Chlorzinn, als auch der Zweifach-Chlorschwefel in Substanz daraus abscheiden lieſsen. Hinsichtlich des erstern hat dies, wie oben bei der Zersetzung der Substanz an feuchter Luft in gewöhnlicher Temperatur erwähnt wurde, keine Schwierigkeiten, allein bei allen Versuchen, den Zweifach-Chlorschwefel daraus abzuscheiden, erzeugt die leichte Zersetzbarkeit dieses Körpers Hindernisse, welche zu überwinden mir bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Von der Ansicht ausgehend, daſs die Verbindung zweier Chlorverbindungen, wenn sie wirklich durch einen electrochemischen Gegensatz mit einander vereinigt sind, ähnlich wie es bei den Sauerstoffverbindungen der Fall ist, durch eine dritte Chlorverbindung getrennt werden könnte, welche zu einer jener beiden eine gröſsere Verwandtschaft besitzt als die andern, lieſs ich auf die Substanz verschiedene Chlorverbindungen der Metalloïde einwirken. Entschieden ohne Einfluſs zeigte sich hierbei salzsaures Gas, denn in einer Temperatur zwischen 30° und 40° geht die Verbindung in einem Strome jenes Gases unverändert über, nur in gröſserer Menge

als wenn sie für sich erhitzt wird; in höherer Temperatur dagegen findet dieselbe Zersetzung statt, wie wenn keine Salzsäure vorhanden wäre, nur nicht in der Ausdehnung, so dafs Salzsäure die Zersetzung der Substanz zu hindern scheint.

Die Einwirkung der Verbindungen des Phosphors mit Chlor auf die Substanz ist oben geschildert worden; dieselben können, wenn sie gleich nicht zu einer Isolirung des Zweifach-Chlorschwefels (wegen dessen grofser Unbeständigkeit) in Substanz führen, wenigstens als ein neuer Beweis dienen, dafs alle diese in Rede stehenden Verbindungen das Zweifach-Chlorzinn als solches enthalten, durch einen ähnlichen electrochemischen Gegensatz an die andere Chlorverbindung gebunden, welcher die Bestandtheile eines Sauerstoffsalzes mit einander verknüpft hält.

Da ich im Verlaufe der beschriebenen Versuche auch einige Beobachtungen über das

Zweifach-Chlorzinn

zu machen Gelegenheit hatte, welche mir neu zu seyn scheinen, so will ich die Mittheilung derselben hier anschliefsen.

Krystallisirtes Zweifach-Chlorzinn. — Bekanntlich erstarrt das Zweifach-Chlorzinn, wenn es in Wasser getropft wird, vor seiner Auflösung zu einer weifsen Krystallmasse, welche sich ebenfalls bildet, wenn Zweifach-Chlorzinn der feuchten Luft dargeboten wird, alsdann aber rasch durch Aufnahme von mehr Wasser zerfliefst. Befindet sich hierbei das Zweifach-Chlorzinn am Boden eines offenen Reagirgläschens, so zeigen sich zuerst an den Wänden desselben einzelne demantglänzende, das Licht stark brechende Krystalle, welche mitunter grofs genug sind, um das klinorhombische System (mit den Flächen $(\infty P \infty)$, $\infty P \infty$, $P \infty$ und $0 P$ und starker Ver-

längerung in der Richtung der Hauptaxe) deutlich daran wahrzunehmen *); später, wenn die Wasseranziehung fortschreitet, verwachsen die Krystalle zu einem Ueberzuge, welcher den Eisablagerungen an Fensterscheiben ähnlich ist, und in der Flüssigkeit am Boden schiefsen weifse, opake Krystalle an. Es gelingt, die Wasseranziehung so zu reguliren, dafs der Punkt abgepafst werden kann, wo alles Zweifach-Chlorzinn in Krystalle verwandelt worden ist; doch ist hierbei einige Vorsicht erforderlich. Die eisähnliche Kruste nämlich verdickt sich, zuerst etwa ½ bis 1 Zoll weit vom obern Rande des Gläschens allmälig, und wächst zuletzt ganz zu, indem sie in der Regel nach oben hin scharf begrenzt erscheint. Nach dem Zuwachsen sammelt sich auf derselben immer mehr einer wässerigen Lösung an, während das Zweifach-Chlorzinn am Boden des Gefäfses lange Zeit flüssig bleibt.

Es gelang mir, indem ich das Zuwachsen der Kruste verhinderte, den Punkt der vollständigen Erstarrung des Zweifach-Chlorzinns einmal genau abzupassen und eine Krystallmasse zu erhalten, welche vollständig trocken erschien, so dafs man vermuthen konnte, dieselbe sey eine reine Verbindung von Zweifach-Chlorzinn mit Krystallwasser, weswegen ich die Substanz zur Ausmittelung des letztern einer Analyse unterwarf, welche zu der Formel $SnCl_2 + 3\dot{H}$ führte.

Die Verbindung wog nämlich 3,9945 Grm.; sie wurde in Wasser aufgelöst und in der Lösung auf die gewöhnliche Weise das Zinn durch Schwefelwasserstoff und das Chlor durch Silbersolution bestimmt. Einerseits wurde hierbei aus dem Schwefelzinn nach dem Glühen an der Luft, zuletzt mit kohlensaurem Ammoniak, 1,8981 Grm. Sn, entsprechend 1,4992 Sn, andererseits aus dem Chlorsilber 1,7625 Grm. Chlor erhalten:

*) Eine Angabe, welche ich Hrn. Dr. F. Sandberger dahier verdanke.

	gefunden	berechnet
Sn	37,35	37,52
Cl_2	44,12	45,24
H_4	18,53	17,24.

Die Krystalle schmelzen bei 80° und erstarren beim Erkalten wieder vollständig; in stärkerer Hitze entweicht Wasser und Salzsäure aus ihnen, während unlösliches Zinnoxyd zurückbleibt. Aus der hierbei überdestillirenden Flüssigkeit schiefst beim Erkalten ein Theil der Krystalle unverändert an.

Zinnoxychlorid. — Schubarth*) führt an, dafs das auf nassem Wege durch Auflösen von Zinn in Königswasser oder Uebersättigen einer Lösung von Einfach-Chlorzinn mit Chlor und Abdampfen in sehr gelinder Wärme dargestellte krystallisirte Zweifach-Chlorzinn die Formel $SnCl_2 + 2H$ habe. Ich muthmafste jedoch, dafs beim Abdampfen einer Lösung von Zweifach-Chlorzinn eine Zersetzung stattfinden müsse, in Folge welcher der Wassergehalt des Rückstandes kleiner erscheine als der oben angegebene, und wiederholte daher jene Versuche in der Art, dafs ich eine concentrirte Lösung von Einfach-Chlorzinn mit Chlorgas übersättigte, die Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen Chlors kochte und hiernach auf einem Uhrglase, über welches ein Trichter verkehrt gestellt war, in einer zwischen 50° und 60° liegenden Temperatur zur Trockne dampfte. Es entwich hierbei eine reichliche Menge Salzsäure und aus der an den innern Wandung des Trichters sich absetzenden Flüssigkeit schied sich krystallisirtes Zweifach-Chlorzinn aus. Auffallender Weise löste sich der Rückstand jedoch wieder vollständig in Wasser auf und man konnte das Abdampfen mehreremale wiederholen, wobei dann stets Salzsäure sich entwickelte, ehe man beim Wiederauflösen in Wasser einen Rückstand von Zinnoxyd-

*) Technische Chemie II, 220.

hydrat erhielt, welches sich dann bei noch mehrfach wiederholtem Wiederauflösen und Abdampfen fortwährend vermehrte. Diese Thatsachen scheinen mir die Existenz eines löslichen Zinnoxychlorids zu beweisen, mit dessen Isolirung und weiterer Erforschung ich jetzt beschäftigt bin. Es schien mir auch, als wenn nach dem ersten Abdampfen aufser den Krystallen des Zweifach-Chlorzinns andere im Rückstand vorhanden waren, verschieden von jenem durch eine geringere Löslichkeit und die Unfähigkeit an der Luft zu zerfliefsen, welche bis zu dem Punkte, an welchem sich Zinnoxydhydrat abscheidet, an Menge fortwährend zunahmen; allein bevor es mir nicht gelingt, diese Substanz in gröfserer Menge zu isoliren, möchte ich hierüber keine entschiedene Ansicht äufsern. — So viel geht aber aus den beschriebenen Versuchen hervor, dafs krystallisirtes Chlorzinn zum Zwecke einer Analyse auf die geschilderte Weise nicht dargestellt werden kann.

Auch durch eine grofse Menge Wasser wird das Zweifach-Chlorzinn zersetzt. Wenn man eine concentrirte Lösung desselben mit vielem Wasser zusammenbringt, so beginnt, selbst bei Gegenwart freier Säure, nach mehreren Stunden, ja die Verdünnung nicht sehr bedeutend erst am andern Tage, eine Trübung in der Flüssigkeit sich zu zeigen, und nach längerer Zeit setzt sich ein weifser, leicht auszuwaschender flockiger Niederschlag vollkommen klar ab. Derselbe ist chlorfreies, lösliches Zinnoxydhydrat; die darüber stehende Flüssigkeit enthält jedoch stets noch etwas Zinnoxyd aufgelöst und zwar desto mehr, je geringer die Verdünnung war. Selbst als eine concentrirte Lösung des Zweifach-Chlorzinns mit dem dreihundertfachen Wasservolumen verdünnt wurde, erhielt man nach dem Filtriren, Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen auf ein kleines Volumen deutliche Flocken von Zweifach-Schwefelzinn.

Ueber das Vorkommen von Berberin in dem Columboholz von Ceylon (Menispermum fenestratum der Botaniker);

von *James D. Perrins.*

Die folgende Untersuchung wurde unter der Leitung des Herrn Dr. J. Stenhouse in dem Laboratorium des St. Bartholomäus-Hospitals in London ausgeführt. Dr. Stenhouse, der vor einiger Zeit in den Besitz einer Quantität des Holzes von Menispermum fenestratum gelangte, veranlafste mich, dasselbe zu untersuchen; ich ergreife die Gelegenheit, ihm für das Material sowohl, als für seine freundliche Unterstützung bei der Arbeit selbst meinen Dank auszusprechen.

Das Alkaloïd Berberin wurde seither hauptsächlich aus der Wurzel von Berberis vulgaris gewonnen. Vor vier Jahren etwa entdeckte indessen Bödeker Berberin in der Columbowurzel der Pharmacopoe, von Cocculus palmatus, wo es in geringer Menge in Begleitung von Columbin auftritt. Die Chem. Gazette, 1849, VII, 150 enthält folgende Notiz: „Das Vorkommen von Berberin in Berberis und Cocculus ist vom physiologischen Standpunkte merkwürdig. Bartling rechnet beide Familien, die Menispermeen und die Berberideen, unter die Abtheilung der Cocculinae, womit das Vorkommen desselben Princips in beiden übereinstimmt.“ Da man jetzt das Berberin auch in andern Menispermeen gefunden hat, so erscheint die Richtigkeit von Bartling's Ansicht dadurch um so fester bestätigt.

Die Extraction des Berberins aus dem Holze von Menispermum fenestratum geschah auf folgende Weise. Das Holz, welches eine glänzende gelbe Farbe, ähnlich der von Quercitron, hatte, wurde geraspelt und dann nach einander mit verschiedenen Portionen kochenden Wassers behandelt, bis es

beinahe geschmacklos geworden war. Die wässerige Abkochung besafs eine tiefgelbe Farbe und einen intensiv bitteren Geschmack. Sie wurde zunächst vorsichtig zur Extractconsistenz abgedampft, dann in einen Kolben gebracht und mit ihrem zehn- bis zwölffachen Volum rectificirten Weingeistes gekocht; die Abkochung wurde heifs filtrirt und der Rückstand mit einer neuen Portion Weingeist gekocht, welcher das Berberin nebst einer Quantität einer harzigen Materie, von welcher dasselbe begleitet war, auflöste. Die alkoholische Lösung wurde nun in eine Retorte gebracht, und der Weingeist vorsichtig abdestillirt, bis der Rückstand beim Umrühren fast die Consistenz des Vitriolöls zeigte; dann wurde derselbe in einem offenen Gefäfse stehen gelassen, wobei sich die Flüssigkeit im Laufe von vierundzwanzig Stunden mit einer Masse von unreinen Krystallen ausfüllte.

Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde abgegossen, die Krystalle selbst mit ein wenig kaltem Weingeist ausgewaschen, dann in siedendem Alkohol wieder gelöst und zum Auskrystallisiren stehen gelassen. Es wurde versucht, sie durch öfteres Umkrystallisiren vollständig zu reinigen, allein es fand sich, dafs eine kleine Menge einer harzigen Materie denselben hartnäckig anhing, wodurch sie eine bräunlich-gelbe Farbe beibehielten. Diese Färbung wurde zuletzt durch Auflösung in Weingeist und Digeriren mit etwas gereinigter Thierkohle entfernt, worauf alsdann das reine Berberin in schönen glänzenden gelben Nadeln aus der Lösung krystallisirte. Die Krystalle enthielten Stickstoff und stimmten in ihrem Verhalten gegen verschiedene Reagentien genau mit dem von Berberinkrystallen überein.

Die Krystalle waren in kochendem Wasser sehr leicht löslich. Eine Portion derselben wurde auf diese Weise gelöst und man erhielt auf Zusatz der erforderlichen Menge Salzsäure zu der Lösung sogleich einen krystallinischen Niederschlag in

der Form von langen, zarten, goldfarbigen Nadeln, die einen schönen Seidenglanz besafsen.

Dieses Salz wurde bei 100° im Wasserbad getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab folgende Resultate

6,25 Grs. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 14,398 Grs. Kohlensäure und 3,2 Grs. Wasser.

Der Stickstoff wurde nach Will's Methode bestimmt. 8,18 Grs. des Salzes gaben 4,94 Grs. Platinammoniumchlorid.

Das Chlor wurde als Chlorsilber bestimmt. 3,59 Grs. des Salzes gaben 13,5 Grs. Chlorsilber.

		berechnet		gefunden
42	C	3150	62,75	62,79
20	H	250	4,98	5,67
	N	177	3,53	3,78
	Cl	442	8,85	9,02
10	O	1000	19,90	—
		5019	100,00.	

Diese Resultate entsprechen der Formel des salzsauren Berberins, welches bei 100° getrocknet 1 Aequivalent Wasser enthält, und dessen Formel daher folgende ist :

$$C_{42}H_{19}NO_5, HCl + HO.$$

Die Menge des gefundenen Wasserstoffs ist etwas zu hoch, allein dies erklärt sich leicht daraus, dafs das salzsaure Berberin nach dem Trocknen im Wasserbad aufserordentlich hygroscopisch ist, und defshalb beim Mischen mit dem chromsauren Bleioxyd schnell Feuchtigkeit anzieht. Diese Beobachtung wurde bereits von Fleitmann gemacht, der bei der Analyse dieses Salzes einen gleich grofsen Ueberschufs von Wasserstoff erhielt.

Es wurde durch Zusammenbringen einer Lösung des salzsauren Berberins mit einer andern von Platinchlorid das Platindoppelsalz dargestellt. Die erhaltene Verbindung correspondirte in ihrem Aussehen und ihrem Verhalten genau mit dem auf gleichem Wege von Fleitmann dargestellten Salze.

2,80 Grs. des Salzes gaben 0,49 Grs. Platin = 17,5 pC.; die berechnete Menge beträgt 17,55 pC.

Eine kleine Menge vom sauren chromsaurem Berberin wurde durch Zusatz einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali zu einer Lösung von salzsaurem Berberin dargestellt. Das hierbei erhaltene Salz verhielt sich gleichfalls dem von Fleitmann untersuchten sauren chromsauren Salze vollkommen gleich.

Die Resultate dieser Analysen und Reactionen lassen keinen Zweifel an der Identität des Alkaloïds, und dienen zur Bestätigung der von Fleitmann für das Berberin und seine Salze gefundenen Formeln; es sind folgende:

Berberin, bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt . . $C_{42}H_{18}NO_9 + 12\,HO$

Berberin, bei 100° getrocknet . $C_{42}H_{18}NO_9 + 2\,HO$

Das salzs. Salz, bei 100° getrocknet $C_{42}H_{18}NO_9 + HCl + HO$

Das Platindoppelsalz . . . . $C_{42}H_{18}NO_9 + HCl + PtCl_2$.

Das Menispermum fenestratum ist nach Ainslie ein in Ceylon sehr gewöhnlicher grofser Baum, von dem schon lange eine Infusion bei den Cyngalesen als ein werthvolles tonisch-bitteres Mittel angewandt wird.

Gray theilt uns in seinem Supplement zur Pharmacopoe mit, dafs dieser Baum bei den Cyngalesen unter den Namen Woniwol und Bangwellzetta bekannt ist.

Man erhält das Berberin aus dem Columboholz, welches es ganz durchdringt, und für welches es das färbende Princip abgiebt, leicht und in grofser Menge; und wenn, wie ich vermuthe, die dasselbe begleitende harzige Materie der Hauptsache nach aus verändertem Berberin besteht, so wird eine verbesserte Extractionsmethode, wie z. B. die Anwendung eines Abdampfapparates mit luftverdünntem Raum, wahrscheinlich die Menge des gewonnenen Productes noch vermehren.

Einiges über Bezoarsäure, als Nachtrag zu der Abhandlung über harnige Säure*);

von *Adolph Goebel.*

Es war im vorigen Jahre, als mein Vater, wenige Wochen vor seinem am 27. Mai erfolgten Tode, Hrn. Prof. v. Liebig einige vorläufige Notizen einer angefangenen Arbeit über das Xanthin zum Abdruck für die Annalen einsendete. In einer kleinen alten Sammlung von animalischen Concretionen war ihm eine unter der beiliegenden Bezeichnung „ein menschlicher Harnstein" um so mehr aufgefallen, als dieselbe hinsichtlich ihres Ansehens und ihres chemischen Verhaltens mit dem von Marcet beschriebenen, so wie von Liebig und Wöhler untersuchten Xanthin fast vollkommen übereinstimmte. Auch zeigte sich bei der Prüfung auf Stickstoff ein deutlicher Gehalt an demselben.

Dadurch es für gewifs erachtend, es mit Xanthin zu thun zu haben, und durch die Kostbarkeit des vorliegenden Materiales, die durch die aufserordentlich leicht erfolgende Zersetzbarkeit bei Behandlung mit verschiedenen Agentien sich nur noch steigerte, wurde er bewogen, ohne weiteres die Herstellung bestimmter krystallisirbarer Verbindungen behufs der Bestimmung des Atomgewichts und der Controle der bereits von Liebig und Wöhler ausgemittelten Elementarzusammensetzung zu versuchen. Die Arbeit mufste wegen sich drängender Geschäfte, wie er bereits selbst angab (l. c. S. 90), auf den Eintritt der Sommerferien verschoben werden, wo sie aber leider noch vor Beginn derselben durch seinen plötzlichen raschen Tod unterbrochen wurde.

*) Diese Annalen, LXXIX, 93.

Vor einiger Zeit nahm ich diesen Gegenstand unter der freundlichen und umsichtigen Leitung des Hrn. Prof. C. Schmidt wieder auf. Das mir zu Gebote stehende Material war ein Theil jenes obenerwähnten Harnsteins, so wie einige Stücke des gleichfalls in jenem Aufsatze angeführten, von Hrn. Seezen in Riga herrührenden Bezoars, der sich von dem Harnstein nur durch seine dunklere, fast grünschwarze Farbe unterschied.

Nach einer Reihe vergeblicher Versuche, bestimmte Verbindungen herzustellen, und nachdem sich die gänzliche Abwesenheit darin vermutheten Schwefels, sowie das nur spurenweise Vorhandenseyn von Stickstoff herausstellte, gelangte ich durch die Elementaranalyse zur Ueberzeugung, dafs die fraglichen Concretionen aus nichts anderm als aus Ellagsäure (Braconnot) oder Bezoarsäure (Lipowitz, Wöhler und Merklein) bestanden.

1,381 Grm. des gepulverten (mit etwas Papierfaser untermischten), bei 150° getrockneten Bezoars gaben mit Aetzkali und Salpeter im Silbertiegel behandelt weder Schwefel noch Phosphor.

0,390 Grm. von derselben Substanz gaben bei 150° getrocknet 0,081 Grm. NH_4PtCl_3 = 1,304 pC. Stickstoff.

Das Pulver beider Concretionen wurde nach dem Auskochen mit Wasser, welches eine geringe Menge mit gelblicher Farbe aufnahm, jedes für sich mit siedendem Alkohol von 90 pC. ausgezogen, in dem sich eine geringe Quantität mit gelbbrauner Farbe löste. Beim Abdampfen des alkoholischen Auszugs des Bezoars schied sich aufser der aufgelösten graugelben Ellagsäure, die dabei zum kleinen Theil an der Oberfläche in eine braune humusartige amorphe Masse überging, noch eine weifse perlmutterglänzende krystallinische Substanz ab, die aber in zu geringer Quantität, kaum 0,09 Grm., erhalten wurde, um sie der Elementaranalyse unterwerfen zu können. Sie zeigte sich bei 150facher Vergröfserung aus

dicken dornenähnlichen, strauchartig gruppirten, sehr verästelten Nadeln bestehend, die sich in Alkohol schwer, in Aether und Wasser gar nicht, in Aetzkali mit Leichtigkeit, und zwar ohne Färbung lösten.

Der „Harnstein" enthielt diese Substanz ebenfalls, aber nur spurenweise.

Das mit Alkohol erschöpfte Pulver beider Concretionen gab mit Aether behandelt an diesen eine höchst geringe Menge eines weifslich-grünen, verseifbaren Fettes ab, wovon der Bezoar etwas mehr enthielt als der Harnstein.

Es ist nun nach dem Angeführten offenbar, dafs dieser sogenannte „Harnstein" ebenfalls nur ein aus Ellagsäure bestehender Bezoar war, was auch folgende Analysen der aus beiden Concretionen dargestellten Kalisalze und der hieraus abgeschiedenen Ellagsäure darthun, und dafs mithin jene Bezeichnung „ein menschlicher Harnstein" wohl nur durch Zufall oder Irrthum zu besagter Concretion gelangt seyn konnte.

I. 0,2769 Grm. bei 120° getrockneter Ellagsäure von hochgelber Farbe, seideglänzend, bei 250facher Vergröfserung aus farblosen langen, sichel- und S förmig gekrümmten Nadeln bestehend (durch langsames Zersetzen des ellagsauren Kalis in sehr verdünnter Lösung bei 60° C. mittelst Salzsäure erhalten), gaben mit CuO und KO, ClO_5 verbrannt: 0,5405 CO_2 und 0,060 HO.

	gefunden	berechnet nach $C_{14}H_2O_7$, HO + aq.
C	53,24	52,50
H	2,41	2,50
O	45,35	45,00
	100,00	100,00.

Hieraus erhellt, dafs die Ellagsäure, die mit 2 Atomen HO krystallisirt, welche sie erst bei 900° C. vollständig abgiebt, bei 110° bis 120° erst ein Atom verliert.

II. 0,286 Grm. Ellagsäure bei 215° getrocknet, von hellgelber Farbe, unter dem Mikroscop aus farblosen, sehr kleinen Prismen bestehend (durch rasches Fällen mittelst ClH aus der Lösung des ellagsauren Kalis bei gewöhnlicher Temperatur erhalten) gaben im Sauerstoffstrom im Platinschiff vollständig verbrannt 0,5786 CO_2 und 0,0563 HO.

III. 0,3268 Grm. von derselben Substanz gaben bei 200° getrocknet und dann 18 Stunden über SO_3 stehen gelassen im Platinschiff verbrannt 1,2804 CO_2 und 0,1944 HO.

	gefunden		
	II.	III.	berechnet nach $C_{14}H_2O_{11}$, 3O
C	55,18	55,58	55,63
H	2,07	2,20	1,99
O	42,75	42,22	42,38
	100,00	100,00	100,00.

Das ellagsaure Kali wurde nach der von Wöhler und Merklein (diese Annalen LV, 181) beschriebenen Methode aus jedem der mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogenen Benzoare für sich dargestellt. Die durch Kohlensäure möglichst vollständig präcipitirte grüngelblichweifse Verbindung der Ellagsäure mit dem Kali wurde abfiltrirt, mit ausgekochtem und erkaltetem Wasser ausgewaschen (in welchem es übrigens etwas löslich war), darauf in heifsem, CO_2 freiem Wasser gelöst, woraus es nach mehreren Tagen in Warzen und dünnen Rinden von weifsgrüner Farbe herauskrystallisirte. Die darüberstehende Flüssigkeit erschien dunkelbraun, reagirte alkalisch und enthielt noch ellagsaures Kali in Lösung, was aber auch durch mehrtägiges Durchleiten von Kohlensäure nicht gefällt werden konnte, sondern erst mit der Zeit sich ganz allmälig zum Theil noch abschied. Das weifsgrüne Salz wurde filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. Es trocknete bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer und zersetzte sich leicht

an der Luft unter Braunwerden, desgleichen auch über Schwefelsäure, und sogar unter der Luftpumpe. Noch feucht der Wärme des Dampfbades (100° C.) ausgesetzt, bräunt sich die schön hellgrüne Masse an der Oberfläche rasch. In dünnen Lagen auf Glasplatten gestrichen, trocknet es schneller, zersetzt sich aber auch. Wenn man hingegen das Salz nach dem Auswaschen mit Wasser mit absolutem Alkohol und dann mit Aether aussüfst, so trocknet es in kurzer Zeit, und zwar am besten bei 30 bis 40° C., schon an der Luft, und zersetzt sich dabei nicht im mindesten.

Diese Zersetzung der ellagsauren Kaliverbindung scheint stets durch die Kohlensäure der Luft bei Gegenwart von Wasser eingeleitet zu werden und in der Art zu erfolgen, dafs theils das Kali im Momente seines Freiwerdens und Uebergehens zur Kohlensäure für sich eine zerstörende Wirkung auf die Ellagsäure ausübt, theils dadurch, dafs die freigewordene Ellagsäure der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft unterliegt. Für die erste Behauptung spricht der Umstand, dafs eine frischbereitete strohgelbe Lösung der Ellagsäure in Kali sich auch bei Abschlufs der Luft rasch bräunt; für die letztere, dafs, wenn man reine Ellagsäure in Wasser oder Alkohol suspendirt, und dieses durch rasches Abdampfen bei 100°, oder durch allmäliges, von selbst erfolgendes, bei gewöhnlicher Temperatur entfernt, ein nicht unbeträchtlicher Theil der Ellagsäure zu einer dunkelbraunen amorphen, humusartigen Masse wird. Auch ist in den so zersetzten braungewordenen Parthien des ellagsauren Kalis stets KO, CO_2 in Menge nachweisbar.

Wird hingegen die Mitwirkung des Wassers durch die Anwendung von Alkohol und Aether beim Auswaschen ausgeschlossen, so erfolgt die beschriebene Zersetzung niemals.

Jene auf beschriebene Weise braun und amorph gewordenen Theile des ellagsauren Kalis lösen sich mit Leichtigkeit in

Wasser. Salzsäure oder Essigsäure fällen aus der Lösung nur die noch unzersetzte reine Ellagsäure als hellgrangelbes Krystallpulver. Erst nach tagelangem Stehen wird durch einen Ueberschufs von concentrirter Salzsäure eine geringe Menge der zersetzten Ellagsäure in schwarzbraunen Flocken niedergeschlagen.

Wenn man die Verbindung der Ellagsäure mit dem Kali wiederholt in Wasser löst und krystallisiren läfst, so ist es eine Folge dieser Einwirkung der Kohlensäure und des Sauerstoffs, dafs stets ein schwerlöslicheres Salz gewonnen wird, in welchem der Kaligehalt beständig ab- und der Kohlen- und Wasserstoffgehalt in demselben Mafse zunimmt. Das zuletzt erhaltene Salz ist nur in grofsen Mengen heifsen Wassers etwas löslich. Man erhält auf diese Weise eine Reihe von Verbindungen, deren Endglieder höchstens $C_{14}H_2O_7 + 2\ KO$ und $2\ C_{14}H_2O_7 + KO + HO$ seyn können. Dieses erhellt aus folgenden Thatsachen, die vollständiger wiederholt auszuführen mir der Mangel an Material nicht gestattete.

1) Ein von Wöhler und Merklein (diese Annalen, LV, 137) durch Digestion von Ellagsäure mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol erhaltenes Salz, das in Wasser leicht löslich war, gab 34 pC. Kali, welches der Formel $2\ C_{14}H_2O_7 + 3\ KO$ entspricht.

2) Eine frischbereitete Lösung der Ellagsäure in Kalilauge mehrere Tage lang einem Kohlensäurestrome ausgesetzt, abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet, gab ein grünlich-weifses Salz, unter dem Mikroscope aus farblosen rhomboïdischen Prismen und Tafeln bestehend. Es war in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem aber leicht löslich, und reagirte alkalisch; 0,4309 Grm. bei 220° getrockneter Substanz gaben 28,94 pC. Kali, wonach das Salz der Formel $5\ C_{14}H_2O_7 + 6\ KO = 3\ (C_{14}H_2O_7, KO) + 2\ C_{14}H_2O_7, 3\ KO$ entspricht.

3) Die ganze übrige Menge dieses Salzes wurde in heifsem luftfreiem Wasser gelöst und in einem verstöpselten Glaskolben hingestellt. Nach 4 Tagen hatte sich der gröfste Theil theils in Warzen und Rinden an den Wänden des Gefäfses, theils als schweres zusammenhängendes Pulver auf dem Boden desselben niedergeschlagen. Es war von weifsgrüner Farbe und zeigte sich unter dem Mikroscop dem Vorigen im Ansehen gleich. Die Reaction der Lösung war neutral.

0,4205 Grm. bei 215° getrocknet gaben im Platinschiff im Sauerstoffstrome verbrannt 0,6171 CO_2, 0,0441 HO und 0,1455 unverbrannten Rückstand, aus KO, CO_2, Kohle und KO bestehend. Derselbe wurde mit siedendem Wasser und Salzsäure auf einem gewogenen Filter vollständig ausgezogen, die Kohle direct durch Wägung bestimmt, im Filtrat durch $PtCl_2$ das Kali gefällt und der Rest als CO_2 berechnet. Er gab:

$$0,1455 \begin{cases} 0,0135 \text{ Kohle} \\ 0,1023 \text{ Kali, aus } 0,530 \text{ } KPtCl_2 \\ 0,0297 \text{ } CO_2. \end{cases}$$

	gefunden	berechnet nach $C_{14}H_5O_5$, KO
C	45,16	44,42
H	1,16	1,05
KO	24,33	24,91
O	29,35	29,62
	100,00	100,00

4) Ein Theil dieses letzterhaltenen Salzes wurde abermals in heifsem luftfreiem Wasser gelöst, von dem jetzt eine grofse Menge zur Lösung erforderlich war, und filtrirt. Das nach mehreren Tagen auskrystallisirte Salz mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und an der Luft bei 15° getrocknet, war nur etwas dunkler grün als das vorige, was hier in der weit geringeren Gröfse der Krystallindividuen seinen Grund hatte. In heifsem Wasser löste es sich viel schwieriger als das letztemal.

0,3777 Grm. bei 215° C. getrocknet gaben 0,5834 CO_2, 0,0396 HO und 0,1205 Rückstand, bestehend aus :

$$0{,}1205 \begin{cases} 0{,}0010 \text{ Kohle} \\ 0{,}0793 \text{ Kali, aus } 0{,}4106\ KPtCl_3 \\ 0{,}0402\ CO_2. \end{cases}$$

	gefunden	berechnet nach 6 $C_{14}H_2O_4$, 5 KO + HO = 5 ($C_{14}H_2O_7$, KO) + $C_{14}H_2O_7$, HO
C	45,28	45,96
H	1,16	1,18
KO	20,98	21,48
O	32,58	31,38
	100,00	100,00.

5) Da ich nur noch eine geringe Portion dieses Salzes, so wie die etwa 3½fache Menge des vorigen (Nr. 3) übrig hatte, beide in Farbe und Krystallform keinen wesentlichen Unterschied darboten, und sich in der Bereitungsart nur dadurch unterschieden, daſs das eine durch 2malige, das andere hingegen durch 3malige Umkrystallisation erhalten worden war, so mengte ich beide Portionen behufs der Analyse zusammen.

Von diesem bei 215° C. getrockneten Gemenge gaben 0,4564 Grm. 0,6930 CO_2, 0,0477 HO und 0,1468 Rückstand, bestehend aus : 0,0062 Kohle, 0,1077 Kali (aus 0,5580 $KPtCl_3$) und 0,0329 CO_2.

C	44,73
H	1,16
KO	23,60
O	30,51
	100,00.

Also auch der Analyse nach ein Gemenge der beiden vorhergehenden Salze (Nr. 3 und 4) im Verhältnifs von 3 : 1.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, wie leicht der Gleichgewichtszustand in den Verbindungen der Ellagsäure gestört werden kann, und zwar ist dieses in ihren Verbindungen mit

anderen Basen in vielleicht noch höherem Grade der Fall. Dieses labile Wesen, eine characteristische Eigenschaft aller schwachen Säuren, ist mit der Grund, weſshalb dieselben des Interessanten so wenig bieten. Wenn man eine Lösung des neutralen ellagsauren Kalis mit gelösten Erd- und Metallsalzen zusammenbringt, so erhält man in jedem Falle meist gelb oder braun gefärbte starke Niederschläge. Dieselben sind aber keineswegs scharf ausgeprägte Verbindungen, mochte man die Lösungen nun kalt oder warm, verdünnt oder concentrirt angewendet haben. Unter dem Mikroscop zeigen sich solche Niederschläge stets aus einem Gemenge von amorphen Körnern, Flocken, Krystallen der gebildeten Verbindung und sichelförmigen Nadeln von ausgeschiedener Ellagsäure bestehend.

Nur mit den Erden, wie dies bereits mein Vater (l. c. S. 90) bemerkte, gelang es auch mir, Verbindungen von stets gleichbleibender Form zu erhalten, und zwar ganz einfach durch unmittelbares Zusammenbringen von Ellagsäure mit einem Ueberschufs der in Wasser gelösten Erde, Erhitzen und rasches Auswaschen mit kohlensäurefreiem Wasser, Alkohol und Aether. Das auf diese Weise erhaltene Magnesiasalz ist hellgelb, das Kalksalz schmutzig dunkelgelb, und die Barytverbindung *) lauchgrün. Alle drei Verbindungen, ziemlich voluminöse, stark abfärbende Pulver, sind in kaltem oder siedendem Wasser gleich unlöslich und geben sich dem bewaffneten Auge als feine durchscheinende Körner und Prismen zu erkennen. Die auf diese Weise nur mikrochemisch dargestellten Quantitäten waren indessen zu gering, um sie elementaranalysiren zu können, was ich Andern, die über mehr Material verfügen zu dürfen so glücklich sind, überlassen mufs.

*) Siehe auch Wöhler und Merklein, diese Annalen LV, 137.

Untersuchungen über das Kobalt;

von *E. Fremy.*

(Schluſs der S. 249 abgebrochenen Abhandlung.)

Allgemeine Eigenschaften und Bildungsweise der Luteokobaltiaksalze.

1) Läſst man verdünnte Lösungen der Ammoniakobaltsalze an der Luft stehen, so erhält man gelbe Krystalle von Luteokobaltiaksalzen; in diesem Falle bilden sich keine Oxykobaltiaksalze, welche durch das der Flüssigkeit zugesetzte überschüssige Wasser zersetzt werden.

2) Ich habe auch Luteokobaltiaksalze dargestellt, indem ich krystallisirte Oxykobaltiaksalze mit einer kleinen Menge Wasser behandelte; aus der sich bildenden braunen Flüssigkeit scheiden sich nach einigen Tagen gelbe Krystalle ab.

3) Die braunen Auflösungen, welche ich weiter unten besprechen werde und die bei Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff auf Ammoniakobaltsalze entstehen, geben bei der Behandlung mit verdünnten Säuren Luteokobaltiaksalze.

4) Endlich erhielt ich noch Luteokobaltiaksalze, indem ich Roseokobaltiaksalze, welche von den ersteren sich nur um 1 Aequivalent Ammoniak unterscheiden, mit Ammoniak sieden liefs.

Diese Salze sind oft sehr schön gelb, krystallisiren leicht, zeigen eine ziemlich grofse Beständigkeit und widerstehen während einiger Zeit der Einwirkung des siedenden Wassers. Man kann, bei rasch geleiteter Operation, sie in siedendem Wasser lösen und durch Umkrystallisiren reinigen, ohne sie zu zersetzen.

Eine Auflösung von siedendem Kali zersetzt diese Salze, unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat Co_2O_3, HO und Ent-

wicklung von Ammoniak. Verdünnte Säuren fällen sie aus ihrer wässerigen Lösung im krystallinischen Zustand.

Diese Salze werden alle durch Hitze zersetzt, unter Entwicklung von Ammoniak und Hinterlassung eines Rückstands von Kobaltoxyd Co_2O_3 und Kobaltsalz.

Die hauptsächlichsten Reagentien wirken in folgender Weise auf die Luteokobaltiaksalze ein.

Kali und *Natron*. — Kein Niederschlag, aber beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen scheidet sich Kobaltoxyd Co_2O_3 aus und entwickelt sich Ammoniak.

Ammoniak. — Kein Niederschlag.

Phosphorsaure und *kohlensaure Alkalien*. — Kein Niederschlag.

Ferrocyankalium. — Gelber unkrystallinischer Niederschlag.

Jodkalium. — Gelber Niederschlag.

Platinchlorid. — Gelber krystallinischer Niederschlag.

Schwefelammonium. — Schwarzer Niederschlag.

Schwefelwasserstoff. — Kein Niederschlag.

Bei Behandlung von schwefelsaurem Luteokobaltiak mit Baryt wird Luteokobaltiak frei, welches löslich, schön gelb und stark alkalinisch ist, und sich erst beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt.

Salpetersaures Luteokobaltiak. — Ich erhielt dieses Salz 1) durch Aussetzen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammoniakobalt an die Luft; 2) durch Zersetzung von salpetersaurem Oxykobaltiak mittelst Wasser; 3) durch wiederholtes Decantiren der Flüssigkeiten, aus welchen sich zuerst salpetersaures Oxykobaltiak ausscheidet. Die zuerst gebildeten Krystalle bestehen aus reinem salpetersaurem Oxykobaltiak; von dem zweiten Tage an erhält man ein Gemenge von salpetersaurem Oxykobaltiak und salpetersaurem Luteokobaltiak, und nach drei bis vier Tagen ist die krystallisirende Substanz fast reines salpetersaures Luteokobaltiak. Die so erhaltenen

Krystalle werden mit siedendem Wasser behandelt, welches sie auflöst und sie beim Erkalten wieder abscheidet.

Dieses Salz krystallisirt in kleinen gelben Tafeln von der Farbe des Musivgolds. Man kann es aus reinem Wasser umkrystallisiren, welches es nur in geringer Menge auflöst, aber man muſs es nicht zu lange der Einwirkung von siedendem Wasser ausgesetzt lassen, denn sonst zersetzt es sich theilweise unter brauner Färbung. Beim Erhitzen wird es plötzlich und mit einer Art von Detonation zersetzt; es entwickelt dann röthliche Dämpfe, Ammoniak, Wasser, und hinterläſst einen Rückstand von Kobaltoxyd. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Säuren gefällt.

Dieses Salz ergab mir folgende Zusammensetzung:

0,159 Salz gaben 0,027 Kobalt = 16,9 pC.

0,172 „ „ 0,031 „ „ 18 „

0,294 Salz gaben 0,148 Wasser, entsprechend 0,0164 Wasserstoff = 5,5 pC.

0,260 Salz gaben 0,138 Wasser, entsprechend 0,0153 Wasserstoff = 5,8 pC.

0,294 Salz gaben 0,148 Wasser, entsprechend 0,0164 Wasserstoff = 5,5 pC.

0,256 Salz gaben 0,0735 Ammoniak = 28,7 pC.

0,282 „ „ 0,0846 „ „ 30 „

0,241 „ „ 0,06825 „ „ 28,3 „

0,300 „ „ 0,1062 Stickstoff „ 35,4 „

Giebt man diesem Salz die Formel

$$Co_2O_3,\ 3\ NO_5,\ 6\ NH_3,$$

so berechnen sich nach dieser:

Kobalt	17,0 pC.
Ammoniak	29,3 „
Stickstoff	36,3 „
Wasserstoff	5,1 „

Man sieht, dafs dieses Salz seiner Zusammensetzung nach von den vorhergehenden vollkommen verschieden ist, da es die Elemente von 6 Aequivalenten Ammoniak und 1 Aequivalent neutralem salpetersaurem Kobaltoxyd enthält.

Schwefelsaures Luteokobaltiak. — Verdünnt man eine Flüssigkeit, welche im concentrirten Zustand Krystalle von schwefelsaurem Oxykobaltiak ausscheidet und welche unter den im Vorhergehenden angeführten Umständen dargestellt wurde, so scheiden sich nach einigen Tagen gelbe Krystalle von schwefelsaurem Luteokobaltiak aus.

Ich erhielt dieses Salz auch, indem ich eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Oxykobaltiak mit überschüssiger Schwefelsäure behandelte; es bildet sich ein rother krystallinischer Niederschlag, von welchem ich weiter unten sprechen werde, und der bei Behandlung mit Ammoniak schwefelsaures Luteokobaltiak giebt.

Auch kann man dieses Salz noch darstellen, indem man ein rothes Salz, welches im Verlauf dieser Abhandlung als *schwefelsaures Roseokobaltiak* beschrieben werden wird, mit überschüssigem Ammoniak sieden läfst.

Die Darstellung des schwefelsauren Luteokobaltiaks hat mir viele Schwierigkeit gemacht. Ich habe dieses Salz erst bei der Beendigung meiner Untersuchungen über das Kobalt erhalten, als ich diese noch einmal prüfenden Versuchen unterwarf.

Das schwefelsaure Luteokobaltiak ist schön orangegelb; es zeigt die allgemeinen Eigenschaften des im Vorstehenden beschriebenen salpetersauren Salzes; es ist wenig löslich in kaltem, löslicher in siedendem Wasser, aus welchem es bei dem Erkalten wieder auskrystallisirt. Es ergab folgende Zusammensetzung :

0,172 Salz gaben 0,0289 Kobalt = 16,7 pC.
0,289 „ „ 0,0487 „ „ 16,8 „

0,250 Salz gaben 0,0919 Schwefelsäure = 36,4 pC.
0,250 „ „ 0,0745 Ammoniak = 29,6 pC.
Diese Zahlen führen zu folgender Formel :

$$Co_2O_3,\ 3\ SO_3,\ 6\ NH_3,\ 4\ HO.$$

Nach dieser berechnen sich :

Kobalt	17,3 pC.
Ammoniak	29,9 „
Schwefelsäure	35,2 „

Salzsaures Luteokobaltiak. — Setzt man, etwa einen Monat lang, eine ammoniakalische Lösung von Chlorkobalt der Luft aus, so sieht man oft in der Flüssigkeit ein sehr schönes granatrothes Salz sich bilden, welches sich in voluminösen Regulär-octaëdern ausscheidet; diese Krystalle erinnern durch ihre Farbe an das Ferridcyankalium. Die Verbindung, welche man auf diese Weise erhält, ist das salzsaure Luteokobaltiak.

Dieses Salz erhält man sicherer, indem man die der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt gewesene Lösung von ammoniakalischem Chlorkobalt in der Kälte mit einem Ueberschufs von Salzsäure behandelt, oder mit gepulvertem Chlorammonium. Das salzsaure Luteokobaltiak scheidet sich dann in kleinen gelben Krystallen aus, welche dem im Vorhergehenden beschriebenen salpetersauren und schwefelsauren Salze ähnlich sind.

Dieses Salz löst sich langsam in kaltem Wasser; siedendes Wasser zersetzt es, unter Ausscheidung von Kobaltoxyd Co_2O_3 und Entwicklung von Ammoniak. Die Alkalien beschleunigen diese Zersetzung. Dieses Salz, welches im krystallisirten Zustande weinroth ist, giebt ein gelbes Pulver, wenn man es zerdrückt oder wenn man es aus seiner Lösung in Wasser durch überschüssige Salzsäure ausfällt.

Bei der Analyse ergab das salzsaure Luteokobaltiak folgende Resultate :

0,192 Salz gaben 0,044 Kobalt = 22,8 pC.

0,174 Salz gaben 0,067 Kobalt = 38,5 pC.

0,233 Salz gaben 0,151 Wasser, entsprechend 7,2 pC. Wasserstoff.

0,224 Salz gaben 0,081 Ammoniak = 36,1 pC.

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$Co_2Cl_3,\ 6\ NH_3,$$

nach welcher sich berechnen:

Kobalt	22,0 pC.
Chlor	39,7 „
Ammoniak	38,1 „
Wasserstoff	6,7 „

Dieses sind die hauptsächlichsten Eigenschaften der Luteokobaltiaksalze. Man sieht, dafs diese Reihe einen sehr scharf gezeichneten Character besitzt. Die Salze, welche in sie gehören, sind krystallisirbar, und die Basis, die in ihre Zusammensetzung eingeht, konnte auf gewöhnliche Art im freien Zustande dargestellt werden.

Allgemeine Eigenschaften und Bildungsweise der Fuskobaltiaksalze.

Es ist bekannt, dafs eine der Luft ausgesetzte ammoniakalische Kobaltlösung eine braune Färbung annimmt, deren Intensität je nach der Concentration der Flüssigkeit verschieden ist. Die Verbindungen, auf welchen diese Färbung beruht, sind die Fuskobaltiaksalze. Ich erhalte diese Reihe von Verbindungen auch durch Zersetzung der Oxykobaltiaksalze mittelst Wasser. Die sich hierbei bildenden braunen unlöslichen Verbindungen zeigen, wie ich erkannt habe, die Eigenschaften und die Zusammensetzung derjenigen, welche auf die erst-erwähnte Art entstehen.

Diese Salze sind sämmtlich unkrystallisirbar; man kann sie im festen Zustande erhalten, indem man sie aus ihren Auflösungen mittelst Alkohol fällt oder indem man in die Flüs-

sigkeit einen Ueberschufs von Ammoniak bringt, durch welchen sie niedergeschlagen werden.

Sie werden bei dem Kochen langsam zersetzt, unter Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung von Kobaltoxydhydrat. Durch die Alkalien wird diese Zersetzung rascher bewirkt. Die hauptsächlichsten Reagentien verhalten sich gegen diese Salze in folgender Weise :

Kali und *Natron*. — Kein Niederschlag. Bei Mitwirkung von Wärme entwickelt sich Ammoniak und aus der Flüssigkeit scheidet sich Kobaltoxydhydrat ab.

Schwefelsäure und *Salpetersäure*. — Anfangs gelber Niederschlag, welcher bei dem Kochen rosenfarbig wird; es bilden sich in diesem Falle Roseokobaltiaksalze.

Salzsäure. — Entwicklung von Chlor und Bildung von Kobaltchlorür.

Chlorammonium. — Bei dem Sieden bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von salzsaurem Roseokobaltiak.

Ferrocyankalium. — Braungelber Niederschlag.

Phosphorsaures Natron. — Brauner Niederschlag.

Jodkalium. — Kein Niederschlag.

Platinchlorid. — Braungelber Niederschlag.

Salpetersaures Fuskobaltiak. — Dieses Salz ist braun und unkrystallisirbar. Ich habe es auf zweierlei Weise erhalten : 1) indem ich salpetersaures Ammoniakobaltsalz an der Luft verdunsten liefs, den trocknen Rückstand mit Wasser behandelte und die Lösung mittelst Alkohol fällte, und 2) indem ich salpetersaures Oxykobaltiak mit Wasser zersetzte und die bei Berührung mit der Luft sich bildende braune Flüssigkeit mittelst Alkohol fällte.

Dieses salpetersaure Salz zersetzt sich mit einer Art Detonation, wenn man es selbst nicht bis zum Rothglühen erhitzt; es ergab folgende Zusammensetzung.

0,440 Salz gaben 0,124 Kobalt = 28,1 pC.

0,485 Salz gaben 0,137 Kobalt = 28,2 pC.
0,354 „ „ 0,072 Ammoniak „ 20,3 „
0,206 „ „ 0,044 „ „ 21,3 „
0,376 „ „ 0,0837 Stickstoff „ 22,2 „

0,370 Salz gaben 0,155 Wasser, entsprechend 0,0172 Wasserstoff = 4,6 pC.

0,228 Salz gaben 0,108 Wasser, entsprechend 0,0119 Wasserstoff = 5,2 pC.

Diese Resultate führen zu der Formel

$$2\ (Co_2O_3,\ NO_5),\ 5\ NH_3,\ 4\ HO,$$

nach welcher sich berechnen :

Kobalt	29,8
Stickstoff	24,8
Ammoniak	21,5
Wasserstoff	4,8.

Nach dieser Zusammensetzung scheint das salpetersaure Fuskobaltiak zu entstehen durch die Vereinigung von Ammoniak mit basischem salpetersaurem Kobaltoxyd. Uebrigens dienen die Umstände, welche die Bildung dieses Salzes bedingen, der oben aufgestellten Formel in gewisser Weise zur Bestätigung, denn die Fuskobaltiaksalze entstehen nur, wenn das Ammoniak während längerer Zeit auf das Kobaltsalz eingewirkt hat.

Körniges salpetersaures Fuskobaltiak. — Sättigt man eine Lösung von salpetersaurem Ammoniakobaltsalz, welche zwei bis drei Monate lang der Luft ausgesetzt gewesen war, mit salpetersaurem Ammoniak und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, so schlägt sich ein braunes körniges Salz nieder, welches die Haupteigenschaften der Fuskobaltiaksalze besitzt und bei der Analyse folgende Zusammensetzung ergab :

0,162 Salz gaben 0,032 Kobalt = 19,7 pC.
0,327 „ „ 0,084 Ammoniak = 25,7 pC.
0,307 „ „ 0,07287 „ „ 23,7 „

0,335 Salz gaben 0,133 Wasser, entsprechend 0,0147 Wasserstoff = 4,4 pC.

0,307 Salz gaben 0,0937 Stickstoff = 30,5 pC.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$Co_2O_3,\ 2\ NO_5,\ 4\ NH_3,\ 3\ HO,$$

nach welcher sich berechnen :

Kobalt	20,6 pC.
Ammoniak	23,7 „
Stickstoff	29,4 „
Wasserstoff	5,2 „

Man sieht, dafs dieses Salz, wie das vorhergehende, aus der Vereinigung von Ammoniak mit einem basischen salpetersauren Kobaltoxyd $Co_2O_3,\ 2\ NO_5$ hervorzugehen scheint.

Schwefelsaures Fuskobaltiak. — Leitet man einen Strom von Ammoniakgas in eine Auflösung von schwefelsaurem Kobalt, welche man zu gleicher Zeit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft aussetzt, so färbt sich die Flüssigkeit sehr intensiv braun; in dem Augenblick, wo das Ammoniak in grofsem Ueberschufs in der Flüssigkeit vorhanden ist, schlägt sich ein brauner, harzartig aussehender Körper nieder, welcher das im Ammoniak unlöslich gewordene schwefelsaure Fuskobaltiak ist.

Ich habe dieses Salz auch erhalten, indem ich eine der Einwirkung der Luft während einiger Tage ausgesetzt gewesene Lösung von Ammoniakobaltsalz mittelst einiger Tropfen Alkohol fällte.

Dieses Salz ist nicht krystallisirbar, löst sich in Wasser unter brauner Färbung der Flüssigkeit, und zeigt die hauptsächlichsten Eigenschaften der vorhergehenden Salze. Die Alkalien entwickeln daraus Ammoniak und schlagen Kobaltoxydhydrat nieder.

Bei dem Erhitzen wird es unter Entwicklung von Ammoniak und Sauerstoff zersetzt, und hinterläfst es einen Rückstand von rosenfarbigem schwefelsaurem Kobaltoxydul. Ich

habe festgestellt, dafs die bei seiner Zersetzung entstehenden flüchtigen Producte nicht bemerkbar Schwefelsäure enthalten, welche Thatsache der von mir für dieses Salz gefundenen Zusammensetzung zur Bestätigung gereicht.

0,382 Salz gaben 0,0903 Kobalt = 23,6 pC.
0,148 „ „ 0,0323 „ „ 21,8 „
0,612 „ „ 0,135 „ „ 22 „
0,612 „ „ 0,193 Schwefelsäure = 31,5 pC.
0,612 „ „ 0,157 Ammoniak = 25,6 pC.

Diese Resultate führen zu der Formel :

$$Co_2O_3, 4\,NH_3, 2\,SO_3, 4\,HO,$$

nach welcher sich berechnen :

Schwefelsäure	30,0 pC.
Kobalt	23,1 „
Ammoniak	25,5 „

Man sieht, dafs dieses Salz nach seiner Zusammensetzung dem so eben beschriebenen körnigen salpetersauren Salz entspricht.

Salzsaures Fuskobaltiak. — Die Ammoniakobalt-Chlorverbindung wird an der Luft braun und giebt bei dem Abdampfen im leeren Raum einen zähen und unkrystallisirbaren Rückstand, welcher die allgemeinen Eigenschaften der vorhergehenden Salze besitzt. Dieses Salz kann im festen Zustand erhalten werden, durch Fällung der braunen Flüssigkeit mittelst Alkohol und Trocknen des Niederschlags im luftleeren Raum.

Das salzsaure Fuskobaltiak wird durch siedendes Wasser und durch Alkalien unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Salzsäure zersetzt es gleichfalls und verwandelt es unter Chlorentwicklung in Kobaltchlorür.

Dieses Salz ergab folgende Zusammensetzung :

0,310 Salz gaben 0,080 Kobalt = 25,8 pC.
0,215 „ „ 0,055 „ „ 25,5 „
0,207 „ „ 0,0581 Ammoniak = 28 pC.

0,264 Salz gaben 0,0741 Ammoniak = 28 pC.

0,520 Salz gaben 0,283 Wasser, entsprechend 0,0314 Wasserstoff = 6 pC.

0,362 Salz gaben 0,117 Chlor = 32,3 pC.

Nimmt man für dieses Salz die Formel :

$$Co_2Cl_2O_2\ 4\ NH_3,\ 3\ HO$$

an, so berechnen sich danach :

Kobalt	25,3 pC.
Ammoniak	29,1 „
Chlor	30,4 „
Wasserstoff	6,4 „

Man kann annehmen, dafs dieses Salz entstehe durch die Vereinigung von 4 Aequivalenten Ammoniak mit 1 Aequivalent Kobaltsesquichlorid, in welchem das dritte Aequivalent Chlor durch ein Aequivalent Sauerstoff ersetzt ist; nach dieser Formel begreift man, wie sich dieses Salz bilden kann, wenn das Chlorkobalt in ammoniakalischer Lösung der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt wird.

Man begreift auch, dafs dieses salzsaure Fuskobaltiak in Gegenwart von Salzsäure oder Chlorammonium neue Salze hervorbringen kann, welche die Elemente des Ammoniaks und des Kobaltsesquichlorids enthalten; dieser Vorgang wird ausgedrückt durch die Formel :

$$Co_2Cl_2O,\ 4\ NH_3 + HCl,\ NH_3 = HO + Co_2Cl_3,\ 5\ NH_3.$$

Das Salz mit der Zusammensetzung Co_2Cl_3, 5 NH_3 ist die Verbindung, welche unten als *salzsaures Roseokobaltiak* besprochen werden wird, und die man in der That mit der gröfsten Leichtigkeit erhält, indem man das salzsaure Fuskobaltiak mit Chlorammonium sieden läfst.

Körniges salzsaures Fuskobaltiak. — Läfst man eine Lösung von Ammoniakobalt-Chlorverbindung, welche zwei bis drei Monate hindurch der Luft ausgesetzt gewesen war, mit Chlorammonium sieden, so scheidet sich zuerst ein rosen-

farbiges Salz ab, welches ich weiter unten besprechen werde, und bei fortgesetztem Kochen mit einem Ueberschufs von Chlorammonium scheidet sich ein krystallinisches schwarzes Salz aus, welches ich als körniges salzsaures Fuskobaltiak bezeichne.

Dieses Salz löst sich in kaltem Wasser und färbt es dabei dunkelbraun; Chlorammonium schlägt es aus dieser Lösung nieder.

Die Alkalien zersetzen es sogleich, selbst in der Kälte, entwickeln daraus Ammoniak und schlagen schwarzes Kobaltoxyd nieder.

Die Säuren bewirken gleichfalls die Zersetzung dieses Salzes, und entwickeln beträchtliche Mengen Chlor, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt; es bilden sich zugleich Kobaltoxydulsalze.

Wird die Lösung dieses Salzes in der Kälte mit salpetersaurem Silberoxyd zusammengebracht, so entsteht kein Niederschlag; wird aber die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so bildet sich sogleich ein Niederschlag von Chlorsilber.

Die vorstehenden Reactionen scheinen darzuthun, dafs das Chlor in dieser Verbindung nicht in Form einer Chlorverbindung enthalten sey.

Dieses Salz ergab folgende Zusammensetzung:

0,243	Salz gaben	0,098	Kobalt	= 40,3	pC.
0,462	„ „	0,188	„	„ 40,7	„
0,246	„ „	0,101	„	„ 41	„
0,194	„ „	0,035	Chlor	„ 18	„
0,194	„ „	0,036	„	„ 18,5	„
0,203	„ „	0,036	„	„ 17,7	„
0,196	„ „	0,0138	Ammoniak	= 7,0	pC.

Unter der Annahme der Formel:

$$Co_3ClO_3, NH_3, 5\,HO$$

für dieses Salz berechnen sich:

Kobalt	42,2	pC.
Chlor	16,9	„
Ammoniak	8,1	„

Man sieht, dafs diese merkwürdige Verbindung betrachtet werden könnte als entstehend durch die Verbindung von Ammoniak mit dem dem Magneteisen entsprechenden Kobaltoxyd Co_3O_4, in welchem das vierte Aequivalent Sauerstoff durch ein Aequivalent Chlor ersetzt wäre.

Es giebt übrigens Kobaltsalze, welche das dem Magneteisen entsprechende Oxyd Co_3O_4 zur Basis haben; ich habe das essigsaure Salz dieser Reihe erhalten, indem ich die Oxydationsstufe des Kobalts, welche bei langsamer Einwirkung des Sauerstoffs auf den blauen, bei unvollständiger Zersetzung eines Kobaltsalzes durch Kali sich bildenden Niederschlag entsteht, mit verdünnter Essigsäure behandelte. Ich konnte ein dem vorhergehenden entsprechendes chlorhaltiges essigsaures Salz hervorbringen, indem ich einen Strom von Chlorgas in gewöhnliches essigsaures Kobalt einleitete; man bekommt so ein braungelbes Salz, dessen Basis Chlor enthält und wahrscheinlich dem Oxyd Co_3ClO_3 entspricht, welches in dem zuletzt besprochenen Salz existirt.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dafs die Fuskobaltiaksalze durch Verbindung des Ammoniaks mit basischen Kobaltoxydsalzen entstehen; aber da diese Salze nicht krystallisiren, so bleiben mir, wie ich zugestehen mufs, noch einige Zweifel über ihre wahre Constitution.

Allgemeine Eigenschaften und Bildungsweise der Roseokobaltiaksalze.

Die Salze dieser merkwürdigen Reihe bilden sich unter sehr verschiedenartigen Umständen, welche ich sorgfältig untersucht habe.

1) Man kann diese Salze erhalten, indem man Lösungen von Ammoniaksalzen der Luft aussetzt; die auf diese Art erhaltenen Körper sind selten rein und fast stets mit Verbindungen der vorhergehenden Reihen gemengt; ich sah indefs aus ammoniakalischen Lösungen von Chlorkobalt, schwefelsaurem oder salpetersaurem Kobaltoxydul bei Stehen an der Luft oft schöne und reine Krystalle von salzsaurem, schwefelsaurem oder salpetersaurem Roseokobaltiak sich abscheiden.

2) Man kann diese Verbindungen auch bilden, indem man die der Luft ausgesetzt gewesenen Lösungen von Ammoniakobaltsalzen schwach sauer macht.

3) Das einfachste Verfahren zur Darstellung von Roseokobaltiaksalzen besteht darin, Lösungen von Ammoniakobaltsalzen, welche während zwei bis drei Tagen der Luft ausgesetzt gewesen waren und Fuskobaltiaksalze enthalten, mit Ammoniaksalzen sieden zu lassen.

4) Die Oxykobaltiaksalze geben gleichfalls Roseokobaltiaksalze, wenn man sie mit siedenden Lösungen von Ammoniaksalzen zusammenbringt.

5) Endlich können die Roseokobaltiaksalze noch durch doppelte Zersetzung erhalten werden; das salzsaure Salz giebt mit salpetersaurem Silberoxyd das salpetersaure Salz; das schwefelsaure Salz giebt bei Behandlung mit salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium das salpetersaure oder salzsaure Salz.

Diese Verbindungen sind merkwürdig durch ihre schöne Farbe, die im Allgemeinen roth oder rosenfarbig ist; mehrere Salze dieser Reihe krystallisiren leicht, so das schwefelsaure, das salzsaure und das salpetersaure Salz. Sie sind kaum löslich in kaltem, löslicher in siedendem Wasser, welches letztere sie mit der Zeit unter Entwicklung von Ammoniak und Fällung von Kobaltoxyd Co_2O_3 zersetzt.

Die Roseokobaltiaksalze verhalten sich in folgender Weise gegen die hauptsächlichsten Reagentien:

Kali und *Natron.* — Diese Basen entwickeln in der Kälte kein Ammoniak und wirken auf das Salz nur ein, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt.

Ferrocyankalium. — Braungelber Niederschlag.

Platinchlorid. — Gelber krystallinischer Niederschlag.

Jodkalium. — Gelber Niederschlag.

Phosphorsaure und *kohlensaure Alkalien.* — Kein Niederschlag.

Salzsäure, *Salpetersäure* und *Schwefelsäure.* — Fällung des Salzes in krystallinischem Zustande.

Werden die Roseokobaltiaksalze in der Kälte durch ein fixes Alkali zersetzt, so wird ein in Wasser löslicher Körper, Roseokobaltiak, frei. Ich erhielt diese Base durch Behandlung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser; sie ist rosenfarbig, stark alkalisch, und zersetzt sich beim Sieden unter Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung von Kobaltoxyd Co_2O_3.

Salpetersaures Roseokobaltiak. — Werden ammoniakalische Lösungen von salpetersaurem Kobaltoxydul während mehrerer Tage in Berührung mit der Luft gelassen, dann im luftleeren Raume abgedampft, so scheiden sich aus ihnen oft kleine Krystalle von salpetersaurem Roseokobaltiak ab, welche sich von den vorhergehenden durch ihre schöne Rosenfarbe unterscheiden und die man leicht durch Behandeln mit kaltem Wasser reinigt.

Dieses Salz kann auch noch entstehen bei Behandlung des salpetersaurem Oxykobaltiaks mit Salpetersäure; man beobachtet in diesem Falle eine langsam vor sich gehende Entwicklung von Sauerstoffgas.

Ich habe das salpetersaure Roseokobaltiak außerdem auch erhalten, indem ich das weiter unten beschriebene salzsaure Salz mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzte.

Man läfst endlich noch das salpetersaure Roseokobaltiak entstehen, indem man eine Auflösung von salpetersaurem Ammoniakobaltsalz drei bis vier Tage lang der Luft aussetzt und sie dann mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Ammoniak sieden läfst. Man bewirkt so die Fällung des salpetersauren Salzes, welches als ein rothes Pulver erscheint. Dieses Salz scheidet sich aus seinen Lösungen in kleinen, oft sehr glänzenden Krystallen aus; es ist kaum löslich in kaltem Wasser, durch siedendes Wasser wird es unter Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung von Kobaltoxyd zersetzt. Beim Erhitzen wird es auf einmal, mit einer Art von Detonation, zersetzt.

Es ergab folgende Zusammensetzung:

0,210 Salz gaben 0,038 Kobalt = 18 pC.
0,145 „ „ 0,027 „ „ 18,6 „
0,173 „ „ 0,033 „ „ 19 „
0,198 „ „ 0,0527 Ammoniak = 26,6 pC.
0,216 „ „ 0,0548 „ „ 25,3 „

0,352 Salz gaben 0,150 Wasser, entsprechend 4,7 pC. Wasserstoff.

0,432 Salz gaben 0,141 Stickstoff = 32,6 pC.

Giebt man dem salpetersauren Roseokobaltiak die Formel:

$$Co_2O_3,\ 5\ NH_3,\ 3\ NO_5,$$

so berechnen sich nach dieser:

Kobalt	17,9 pC.
Ammoniak	25,8 „
Stickstoff	34,0 „
Wasserstoff	4,5 „

Saures schwefelsaures Roseokobaltiak. — Setzt man eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniakobaltsalz etwa einen Monat lang der Luft aus, so scheiden sich manchmal weinrothe Krystalle aus der Flüssigkeit ab; aber diese Krystallisation ist nicht leicht zu erhalten. Ich habe oft mit zwei

unter denselben Umständen dargestellten Flüssigkeiten verschiedene Resultate erhalten; die eine gab eine reichliche Krystallisation, aus der andern schied sich überhaupt kein Salz aus.

Nach zahlreichen Versuchen blieb ich bei folgendem Verfahren stehen, welches zuverlässige Resultate giebt und das schwefelsaure Roseokobaltiak in beträchtlicher Menge darzustellen gestattet.

Ich lasse eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul während einiger Tage an der Luft stehen; diese färbt sich dabei sehr dunkelbraun. Ich setze dann tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zu dieser Flüssigkeit, so dafs diese eine stark saure Reaction annimmt; es schlägt sich fast sogleich saures schwefelsaures Roseokobaltiaksalz nieder, welches in kleinen glänzenden Prismen krystallisirt. Dieses Salz zeigt folgende Eigenschaften: es reagirt stark sauer; es ist leicht löslich in Wasser, welches dabei eine rothe, der des Quecksilberoxyds ähnliche Farbe annimmt.

Jodkalium und Platinchlorid geben mit diesem Salze eine gelbe Fällung, Ferrocyankalium eine grünlichgelbe; phosphorsaures Natron giebt damit keinen Niederschlag.

Dieses Salz ergab folgende Zusammensetzung:

0,160 Salz gaben 0,0239 Kobalt = 14,9 pC.
0,314 „ „ 0,0659 Ammoniak = 20,9 pC.
0,261 „ „ 0,1262 Schwefelsäure = 48,3 pC.

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$Co_2O_3,\ 5\ NH_3,\ 5\ SO_3,\ 5\ HO,$$

nach welcher sich berechnen:

Kobalt	14,3 pC.
Schwefelsäure	48,4 „
Ammoniak	20,6 „

Das so eben beschriebene rothe schwefelsaure Salz löst sich in Wasser ohne Zersetzung. Bringt man es aber mit

Ammoniak zusammen und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, so erleidet es eine merkwürdige Veränderung und verwandelt sich in zwei neue Salze: eines ist krystallinisch, schön gelb und scheidet sich sogleich aus; das andere löst sich zuerst in einem Ueberschufs von Ammoniak und scheidet sich dann in dem Mafse, als der Ueberschufs von Ammoniak sich entwickelt, in schönen granatrothen Prismen aus. Das erstere Salz ist das in dem Vorhergehenden beschriebene schwefelsaure Luteokobaltiaksalz; das letztere ist neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak. Dieses neutrale schwefelsaure Salz wird bei fortgesetztem Kochen zersetzt und zu schwefelsaurem Luteokobaltiak. Diese Umwandlung ist leicht begreiflich, denn diese beiden Salze sind unter sich nur um die Elemente des Ammoniaks unterschieden.

Neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak. — Dieses Salz ist unter allen in dieser Abhandlung beschriebenen Salzen das am leichtesten krystallisirende. Man erhält es bei dem Aussetzen von schwefelsaurem Ammoniakobaltsalz an die Luft; oder durch Zersetzung des sauren schwefelsauren Roseokobaltiaks mittelst eines Ueberschusses von Ammoniak und freiwilliges Verdunstenlassen der ammoniakalischen Flüssigkeit; es krystallisirt dann in schönen durchsichtigen Prismen. Die Form dieser Krystalle ist das quadratische Prisma mit vierflächigen Zuspitzungen an den Enden; diese Zuspitzung wird durch Abänderungsflächen hervorgebracht, welche auf den Prismakanten aufgesetzt sind; die Krystalle gehören somit in das zweite Krystallsystem. Das Salz ist sehr wenig löslich in Wasser; es zeigt alle Eigenthümlichkeiten der Roseokobaltiaksalze und verhält sich zu den verschiedenen Reagentien wie das rothe saure schwefelsaure Salz; so giebt es eine gelbe Fällung mit Jodkalium und Platinchlorid, und eine grünlichgelbe mit Ferrocyankalium. Phosphorsaures Natron und koh-

lensaure Alkalien bringen in seiner Lösung keinen Niederschlag hervor. Dieses Salz ergab folgende Zusammensetzung:

0,181 Salz gaben 0,034 Kobalt = 18,7 pC.
0,187 „ „ 0,0323 „ „ 17,2 „
0,215 „ „ 0,038 „ „ 17,6 „
0,201 „ „ 0,0771 Schwefelsäure = 38,3 pC.
0,144 „ „ 0,0538 „ „ 37,3 „
0,234 „ „ 0,0902 „ „ 38,5 „
0,357 Salz gaben 0,202 Wasser, entsprechend 0,0224 Wassersoff = 6,2 pC.

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$Co_2O_3,\ 3\ SO_3,\ 5\ NH_3,\ 3\ HO,$$

nach welcher sich berechnen:

Kobalt	18,6 pC.
Ammoniak	37,0 „
Schwefelsäure	38,1 „
Wasserstoff	5,7 „

Dieses Salz entspricht also seiner Zusammensetzung nach dem im Vorhergehenden beschriebenen rosenrothen salpetersauren Salz.

Salzsaures Roseokobaltiak. — Die Untersuchung der Umstände, unter welchen dieses salzsaure Salz entsteht, war der Ausgangspunkt der Arbeiten über das Kobalt, welche ich hier veröffentliche.

Ein in meinem Laboratorium arbeitender junger Chemiker, Herr Deherain, machte mich aufmerksam auf ein rosenfarbenes Salz, welches sich in einer der Luft während einiger Tage ausgesetzten und dann mit einem Ueberschufs von Salzsäure behandelten ammoniakalischen Lösung von Chlorkobalt gebildet hatte.

Dieses rosenfarbene Salz war das salzsaure Roseokobaltiak. Um seine Bildung erklären zu können, waren die Untersuchungen nothwendig, welche ich in dieser Abhandlung mit-

theile. In der That ist das salzsaure Roseokobaltiak ein Zersetzungsproduct, welches bei Behandlung aller im Vorstehenden beschriebenen überoxydirten Ammoniakobaltsalze durch Salzsäure entsteht.

Um dieses salzsaure Salz leicht zu erhalten, setze ich die Ammoniakobalt-Chlorverbindung während zwei bis drei Tagen der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft aus. Wenn die Flüssigkeit stark braun geworden ist, lasse ich sie mit Chlorammonium sieden; sie entwickelt reichlich Sauerstoff und scheidet ein krystallinisches rosenfarbenes Salz aus, welches salzsaures Roseokobaltiak ist; dieses Salz ist kaum löslich in kaltem Wasser und kann also wiederholt damit gewaschen werden.

Bei der Besprechung des salzsauren Fuskobaltiaks habe ich angegeben und durch eine Formel verdeutlicht, wie dieses Salz bei Einwirkung auf Chlorammonium zu salzsaurem Roseokobaltiak werden kann; ich brauche defswegen hier nicht nochmals auf diese Umwandlung zurückzukommen.

Alle Oxykobaltiaksalze geben bei dem Sieden mit Chlorammonium salzsaures Roseokobaltiak. Dieses Salz, welches sich durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser und seine schöne Rosenfarbe bemerkbar macht, war schon von mehreren Chemikern erhalten und namentlich von Genth genau beschrieben worden; sehr genau war es auch von Claudet untersucht worden.

Das salzsaure Roseokobaltiak ist vollkommen unlöslich in Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist oder Chlorammonium aufgelöst enthält. Die eigentliche Farbe dieses Salzes ist violett-roth. Seine Lösung zersetzt sich beim Sieden oder bei Einwirkung von Alkalien. Kali und Natron entwickeln daraus nicht sofort Ammoniak; diese Zersetzung tritt erst bei dem Sieden ein.

Salpetersaures Silberoxyd zersetzt dieses Salz, unter Bildung von Chlorsilber und salpetersaurem Roseokobaltiak, welches man durch Abdampfen des Filtrats erhalten kann, denn letzteres Salz zersetzt sich nicht bei Gegenwart eines Ueberschusses von Salpetersäure. Die Fällung des Chlors durch die Silberlösung tritt nur dann vollständig ein, wenn man die Flüssigkeit während einiger Zeit im Sieden erhält. Schwefelsaures Silberoxyd zersetzt jenes Salz in gleicher Weise unter Bildung von schwefelsaurem Roseokobaltiak.

Wird dieses Salz in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, so zersetzt es sich und hinterläfst vollkommen reines Kobalt. Da dieses salzsaure Salz fast unlöslich und seine Darstellung sehr leicht ist, kann man es anwenden, um das Kobalt in einem hohen Grad von Reinheit zu erhalten und dieses Metall von andern Substanzen, mit welchen es gerade gemengt ist, zu trennen.

Das salzsaure Roseokobaltiak entwickelt bei dem Erhitzen Ammoniak, Chlorammonium, Wasser und aufserdem ein in Wasser unlösliches Gas, welches ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff zu seyn scheint. Diese Thatsache ist von Wichtigkeit, sofern sie die von mir für dieses Salz gefundene Formel bestätigt.

Dieses Salz ergab mir folgende Zusammensetzung :

0,181 Salz gaben 0,0475 Stickstoff = 26,2 pC.

0,204 Salz gaben 0,119 Wasser, entsprechend 0,0132 Wasserstoff = 6,4 pC.

0,300 Salz gaben 0,068 Kobalt = 22,6 pC.

0,209 Salz gaben 0,063 Ammoniak = 30,1 pC.

0,086 Salz gaben 0,027 Chlor = 40,9 pC.

0,432 Salz gaben 0,1704 Chlor = 39,4 pC.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$Co_2Cl_3,\ 5\ NH_3,\ HO,$$

nach welcher sich berechnen :

Kobalt	22,8 pC.
Chlor	41,0 „
Ammoniak	32,8 „
Stickstoff	27,9 „
Wasserstoff	6,1 „

Man sieht, dafs dieses salzsaure Salz den andern Roseokobaltiaksalzen entspricht.

Kobaltoxyd, welches sich bei der Zersetzung der überoxydirten Ammoniakobaltsalze bildet.

Ich habe in dieser Abhandlung mehrmals ausgesprochen, dafs sich aus den überoxydirten Ammoniakobaltsalzen Kobaltoxydhydrat bildet, wenn man sie mit Lösungen von Alkalien sieden läfst. Ich habe die bei diesen Zersetzungen entstehenden Oxyde zu wiederholten Malen analysirt, und theile hier zwei dieser Analysen mit.

I. 0,271 Oxyd gaben 0,177 Kobalt = 65,3 pC.

Giebt man diesem Oxyd die Formel Co_2O_3, HO, so berechnen sich nach dieser 64,1 pC. Kobalt. Das Oxyd war erhalten worden durch die Zersetzung des salpetersauren Oxykobaltiaks mittelst Kali.

II. 0,166 wasserfreies Oxyd gaben 0,047 Sauerstoff = 27,9 pC.

Dieses Oxyd war erhalten worden durch Zersetzung des salpetersauren Fuskobaltiaks mittelst Kali; es war wasserhaltig gewesen und hatte seinen Gehalt an Wasser durch mäfsiges Erhitzen verloren. Giebt man ihm die Formel Co_2O_3, so berechnen sich nach dieser 28,9 pC. Sauerstoff.

Diese Analysen beweisen, dafs die überoxydirten Ammoniakobaltsalze bei Zersetzung durch Alkalien Kobaltoxyd Co_2O_3 geben. Ich mufs hier bemerken, dafs das so dargestellte Kobaltoxyd immer Spuren von Alkali zurückhält, welche nach der Reduction des Oxyds durch Wasserstoff wahrnehmbar

sind, und dafs das bei der Zersetzung der oben beschriebenen verschiedenen Chlorverbindungen entstehende Oxyd aufserdem eine gewisse Menge Chlor enthält, welche vermuthlich einen Theil des Sauerstoffs in dem Oxyd Co_2O_3 ersetzt.

Allgemeine Betrachtungen über die überoxydirten Ammoniakkobaltsalze.

Wenn das Ammoniak auf Salze einwirkt, bedingt es das Eintreten mehrerer Erscheinungen, welche sich in folgender Weise allgemein zusammenfassen lassen:

1) Es fällt ein Oxyd oder ein basisches Salz, indem es an die Stelle der Basis in dem Salze tritt.

2) Es verbindet sich mit den Salzen und bringt Verbindungen hervor, in welchen die Säure des Salzes zugleich durch Metalloxyd und Ammoniak gesättigt ist.

3) Indem es sich mit einem Salze verbindet, kann es eine Absorption von Sauerstoff bedingen, wie z. B., wenn es auf die Salze von Kupferoxydul, Manganoxydul, Eisenoxydul u. a. einwirkt.

Diese drei Reihen von Erscheinungen zeigen sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Kobaltsalze, und dieses ist der erste für die Theorie wichtige Punkt, welcher aus meiner Arbeit hervorgeht. In der That ergab sich, dafs das Ammoniak bei seiner Einwirkung auf die Kobaltsalze zuerst unlösliche grüne basische Salze hervorbringt, dann sich mit den Kobaltsalzen vereinigt, sofern die Einwirkung bei Abschlufs der Luft vor sich geht, und endlich eine Absorption von Sauerstoff bedingt, wenn die Umstände einer solchen Ueberoxydirung des Kobalts günstig sind.

Das Ammoniak bedingt bei den Kobaltsalzen eine Oxydation, welche sich durch keine andere Reaction hervorbringen läfst. Es ist bekannt, dafs der Sauerstoff in keinem Fall die Kobaltoxydulsalze in die höchste Oxydationsstufe überführt. Es

befindet sich also das Ammoniak für diesen Fall mit einer überoxydirenden Wirkung begabt, welche an die Einwirkung dieser Base auf mehrere organische Substanzen erinnert, die unter dem Einflufs des Ammoniaks Sauerstoff absorbiren und sich dann mit den Elementen des ersteren verbinden.

Die von mir erhaltenen Reihen finden sich in folgender Uebersicht zusammengestellt.

1) *Ammoniakobaltsalze, welche Kobaltoxydul enthalten.*

Salpeters. Salz	$CoO, NO_5, 3\ NH_3, 2\ HO$
Schwefels. Salz	$CoO, SO_3, 3\ NH_3$?
Chlorverbindung	$CoCl, 3\ NH_3, 3\ HO$.

2) *Oxykobaltiaksalze.*

Salpeters. Salz	$2\ (CoO_2, NO_5), 5\ NH_3, 2\ HO$
Schwefels. Salz	$2\ (CoO_2, SO_3), 5\ NH_3, 3\ HO$.

3) *Luteokobaltiaksalze.*

Salpeters. Salz	$Co_2O_3, 3\ NO_5, 6\ NH_3$
Schwefels. Salz	$Co_2O_3, 3\ SO_3, 6\ NH_3, 4\ HO$
Salzs. Salz	$Co_2Cl_3, 6\ NH_3$.

4) *Fuskobaltiaksalze.*

Salpeters. Salz	$Co_2O_3, 2\ NO_5, 4\ NH_3, 3\ HO$
Schwefels. Salz	$Co_2O_3, 2\ SO_3, 4\ NH_3, 4\ HO$
Salzs. Salz	$Co_2Cl_2O, 4\ NH_3, 3\ HO$.

5) *Roseokobaltiaksalze.*

Salpeters. Salz	$Co_2O_3, 3\ NO_5, 5\ NH_3$
Schwefels. Salz	$Co_2O_3, 3\ SO_3, 5\ NH_3, 3\ HO$
Chlorverbindung	$Co_2Cl_3, 5\ NH_3, HO$.

Bei der Betrachtung dieser Uebersicht erkennt man, dafs alle in derselben enthaltenen Salze als Verbindungen betrachtet

werden können, welche Ammoniak und Salze von verschiedenen Oxydationsstufen des Kobalts in wechselnden Verhältnissen enthalten, und zwar von Oxyden die folgenden : CoO, Co_2O_3 und CoO_2. So läfst sich die Constitution der überoxydirten Ammoniakobaltsalze in sehr einfacher Weise darstellen.

Man kann übrigens hinsichtlich der Constitution dieser Salze sehr zahlreiche Vermuthungen aufstellen und dabei die Theorien über die von dem Ammoniak sich ableitenden Basen anwenden, die mit so viel Erfolg von Wurtz und von Hofmann bearbeitet worden sind.

Ich beabsichtige nicht, auf diese theoretischen Erörterungen einzugehen, weil meiner Ansicht nach die Salze mit ammoniakalischen Basen, welche ein Metall enthalten, noch nicht hinlänglich genau untersucht sind, dafs man sich ganz bestimmte Vorstellungen über ihre Constitution bilden könnte. Ich will hier nur anführen, dafs das Ammoniak bei seiner Verbindung mit den Kobaltsalzen wahrscheinlich die Moleculargruppirung ändert und Basen hervorbringt, welche aus Kobalt, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen. Diese Basen konnten in einigen Fällen im freien Zustande erhalten werden; in andern Fällen zeigt die Basis wenig Beständigkeit und zersetzt sich nicht allein, wenn man sie in den freien Zustand überzuführen sucht, sondern auch, wenn man den Ueberschufs von Ammoniak entzieht, welcher ihre Beständigkeit bedingt. Einzelne der vorhergehenden Reihen, z. B. die Luteokobaltiaksalze und die Roseokobaltiaksalze, sind ebenso beständig, wie die Salze der ammoniakalischen Platinbasen, welche durch Gros, Reiset, Peyrone, Raewsky und Gerhardt entdeckt worden sind; andere Reihen zeigen im Gegentheil eine nur sehr geringe Beständigkeit. Aber diese Unbeständigkeit benimmt den ammoniakalischen Metallsalzen Nichts an ihrer Wichtigkeit, und vom theoretischen Gesichtspunkt aus mache ich keinen Unterschied zwischen den Ammoniakobaltsalzen, die durch Wasser

zersetzt werden, und den Roseokobaltiak- oder Luteokobaltiaksalzen, deren vierfach-zusammengesetzte Basen man im freien Zustande darstellen kann. Sobald das Ammoniak in eine salzartige Verbindung eingeht, ohne das Oxyd daraus abzuscheiden, bildet es Salze mit vierfach-zusammengesetzter Basis, welche in die schon zahlreiche Klasse der ammoniakalischen Metallsalze gehören.

Sind die Ammoniakobaltsalze durch die Verbindung des Ammoniaks mit den Metalloxyden gebildet, oder mufs man sie vielmehr betrachten als sich ableitend von der Atomengruppe NH_6, in welcher Ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Kobalt oder die hypothetische Verbindung NH_4 ersetzt sind?

Diese Fragen scheinen mir bei dem gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft nicht leicht zu entscheiden, und die Thatsachen liegen noch nicht so hinreichend vor, dafs man auf jene Fragen in befriedigender Weise eingehen könnte.

Was ich in dieser Abhandlung darthun wollte, ist, dafs sich das Ammoniak mit den Kobaltsalzen in wechselnden Verhältnissen verbindet, die höhere Oxydation des Metalls bewirkt und zu der Entstehung zahlreicher Reihen Anlafs giebt, welche die Elemente des Ammoniaks und der verschiedenen Oxydationsstufen des Kobalts CoO, Co_2O_3 und CoO_2 enthalten. Ich habe aufserdem gesucht, die Zusammensetzung, die Eigenschaften und die Bildungsweise dieser neuen Verbindungen genau kennen zu lehren.

Wollte man in diesem Augenblick schon weiter gehen und die rationelle Constitution der vierfach-zusammengesetzten Basen zu ermitteln suchen, so würde man meines Erachtens den experimentalen Weg verlassen, um sich, ohne grofsen Nutzen für die Wissenschaft, stets unsicheren Hypothesen hinzugeben.

Zusammenfassung der Resultate.

Die in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen lassen sich folgendermafsen zusammenfassen :

1) Die Kobaltsalze, bei Abschlufs des Sauerstoffs mit einem Ueberschufs von Ammoniak behandelt, verbinden sich mit diesem Alkali und bilden eine erste Reihe von Salzen, welche ich *Ammoniakobaltsalze* nenne, und die durch die Vereinigung von Einem Aequivalent Kobaltsalz mit 3 Aequivalenten Ammoniak zu entstehen scheinen. Diese Salze sind beständig, wenn sie trocken sind, oder bei Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniak; aber das Wasser zersetzt sie sogleich, entwickelt Ammoniak und bringt einen grünen Niederschlag eines basischen Kobaltoxydulsalzes hervor.

2) Läfst man Sauerstoff auf die Ammoniakobaltsalze einwirken, so wird dieses Gas absorbirt und es lassen sich vier neue Reihen von Verbindungen erhalten, die ich allgemein als *überoxydirte Ammoniakobaltsalze* bezeichne, weil alle diese Salze mehr Sauerstoff enthalten, als das Kobaltoxydul; man kann annehmen, dafs die Basen dieser Salze die Elemente des Ammoniaks und Oxyde des Kobalts von der Formel Co_2O_3 und CoO_2 enthalten.

Die überoxydirten Ammoniakobaltsalze werden alle durch die Einwirkung der Alkalien zersetzt, aber die Zersetzung tritt erst ein, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt; es wird dann Ammoniak frei, Kobaltsesquioxydhydrat gefällt, und in einzelnen Fällen Sauerstoff entwickelt. Diese Salze scheinen somit vierfach-zusammengesetzte Basen, aus Sauerstoff, Kobalt, Wasserstoff und Stickstoff bestehend, zu enthalten; in einzelnen Fällen lassen sich diese Basen im freien Zustande darstellen, in andern Fällen werden sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen zersetzt. Die von mir den überoxydirten Ammoniakobaltsalzen gegebenen Namen erinnern im Allgemeinen an

ihre Farbe und die sie zusammensetzenden Bestandtheile, nämlich Kobalt und Ammoniak; die in ihre Zusammensetzung eingehenden Basen nannte ich 1) Oxykobaltiak, 2) Luteokobaltiak, 3) Fuskobaltiak, 4) Roseokobaltiak.

Die überoxydirten Ammoniakobaltsalze sind durch folgende Eigenschaften erkennbar.

3) Die *Oxykobaltiaksalze* krystallisiren leicht; im krystallisirten Zustande erhielt ich das salpetersaure und das schwefelsaure Salz. Diese Salze zeigen die merkwürdige Eigenschaft, in Berührung mit kaltem Wasser Sauerstoffgas zu entwickeln; es scheidet sich aus ihnen gleichzeitig ein grünes basisches Salz ab, dessen Basis ein dem Magneteisen entsprechendes Kobaltoxyd Co_3O_4 ist. Diese Oxykobaltiaksalze scheinen durch die Verbindung des Ammoniaks mit einem neuen Oxyd des Kobalts CoO_2 gebildet zu seyn.

4) Die *Luteokobaltiaksalze* sind krystallisirbar; das salpetersaure, das schwefelsaure und das salzsaure Salz erhält man in Krystallen, die sich von den andern Salzen durch ihre schöne gelbe Farbe unterscheiden. Die Basis dieser Salze scheint durch die Verbindung von Kobaltsesquioxyd Co_2O_3 mit 6 Aequivalenten Ammoniak zu entstehen, und sie kann im freien Zustande existiren, wo sie stark alkalisch reagirt.

5) Die *Fuskobaltiaksalze* sind durch ihre braune Farbe ausgezeichnet; sie krystallisiren nicht und werden aus ihrer wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Diese Salze scheinen durch die Verbindung von 4 Aequivalenten Ammoniak mit basischen Kobaltsesquioxydsalzen zu entstehen.

6) Die *Roseokobaltiaksalze* sind bemerkenswerth durch die Leichtigkeit, mit welcher sie krystallisiren, und namentlich durch ihre schöne Farbe (roth, granatroth oder rosenroth). Die Basis dieser Salze liefs sich im freien Zustande

darstellen; sie enthält die Elemente von 1 Aequivalent Kobaltsesquioxyd und 5 Aequivalenten Ammoniak.

Ich habe hier an die Bildungsweise und die Eigenschaften der Reihen erinnert, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die erste Reihe dieser Salze ist also durch Kobaltoxydul CoO gebildet, die zweite durch ein dem Manganhyperoxyd entsprechendes Kobaltoxyd CoO_2, die dritte, vierte und fünfte enthalten die Elemente des Kobaltsesquioxyds Co_2O_3.

Dieses sind die Resultate meiner Untersuchungen über das Kobalt; die neuen Verbindungen, welche ich beschrieben habe, reihen sich offenbar den ammoniakalischen Platinverbindungen an, welche durch Gros, Reiset, Peyrone, Raewsky und Gerhardt entdeckt worden sind.

Diese erste Abhandlung hat nur zum Zweck, die Existenz der neuen Ammoniakobaltbasen festzustellen. In einer andern Untersuchung werde ich auf die Constitution der ammoniakalischen Metallbasen im Allgemeinen zurückkommen, und die Beziehungen hervorheben, welche zwischen den von mir bei meinen Untersuchungen über das Kobalt gefundenen Resultaten und den von Gerhardt bei seinen interessanten Arbeiten über die ammoniakalischen Platinverbindungen erhaltenen stattfinden.

Ueber die Umwandlung der Salicylsäure zu einfachgechlorter Benzoësäure;

von *L. Chiozza* *).

Man weifs durch die Untersuchungen von Cahours, dafs man durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf organische

*) Compt. rend. XXXIV, 850.

Säuren, welche 4 oder 6 Aequivalente Sauerstoff enthalten, Phosphoroxychlorid, Salzsäure und die Chlorverbindungen der Radicale jener Säuren erhält. Dieser Vorgang läfst sich für die Benzoësäure durch folgendes Schema ausdrücken:

$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = C_{14}H_5O_2Cl + ClH + PCl_3O_2.$$

Einige Versuche, welche ich in Gerhardt's Laboratorium zum Zweck der Darstellung des Chlorsalicyls unternahm, zeigten mir, dafs die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Salicylsäure nicht eine so scharfe ist, wie die auf die von Cahours untersuchten Säuren stattfindende.

Abgesehen von den secundären Zersetzungsproducten läfst sich diese Einwirkung in der nämlichen Weise formuliren, wie dies oben für die Benzoësäure geschah, mit dem Unterschied jedoch, dafs das Zersetzungsproduct nicht unmittelbar zu Salzsäure und Chlorsalicyl zerfällt, und dafs die Spaltung jenes Zersetzungsproducts, wenn sie nachher bewirkt wird, nicht Chlorsalicyl giebt, sondern die damit isomere einfach-gechlorte Benzoësäure.

Unterwirft man die Flüssigkeit, welche man durch die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Salicylsäure erhält, der Destillation, so bemerkt man ein rasches Steigen des Siedepunkts, und gegen das Ende der Destillation bläht sich die Flüssigkeit auf und hinterläfst einen Rückstand von sehr leichter Kohle.

Rectificirt man das Uebergegangene und fängt nur das bei 200 bis 250° Uebergehende auf, so erhält man eine ölartige, das Licht stark brechende und erstickend riechende Flüssigkeit. Diese wird durch kaltes Wasser nur langsam zersetzt, aber kochendes Wasser verwandelt sie augenblicklich in Salzsäure und einfach-gechlorte Benzoësäure.

Die Schwierigkeit, den ölartigen Körper ganz rein zu erhalten, verhinderte mich, denselben zu analysiren; nach der

Zersetzung desselben kann man ihn indessen als eine Verbindung von Chlorwasserstoff und einfach-gechlorter Benzoësäure betrachten, von der Zusammensetzung :

$$C_{14}H_5ClO_4, ClH.$$

Ich erinnere hier daran, dafs schon Stenhouse die einfach-gechlorte Benzoësäure erhalten hatte, aber gemengt mit weiteren Producten der Einwirkung des Chlors auf die Benzoësäure.

Im reinen Zustand zeigt sich die einfach-gechlorte Benzoësäure in Form schöner glänzender Nadeln, welche denen der Salicylsäure sehr ähnlich sind, von welcher sich erstere Säure indefs leicht dadurch unterscheiden läfst, dafs sie mit Eisenoxydsalzen keine violette Färbung hervorbringt. Sie ist auch nach allen Eigenschaften verschieden von dem mit ihr isomeren Chlorsalicyl Piria's (Chlorosalicylwasserstoff).

Sie löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, und scheidet sich bei dem Erkalten der Lösung fast vollständig wieder ab. Ihr Schmelzpunkt liegt um einige Grade höher als der der Benzoësäure. Sie sublimirt ohne Zersetzung.

Bei der Analyse ergab sie Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_5ClO_4$ übereinstimmen. Ihr Aequivalentgewicht wurde durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt, dessen Zusammensetzung $C_{14}H_4AgClO_4$ ist; dieses Salz zeigt sich in Form eines krystallinischen Niederschlags. Das Barytsalz ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_4BaClO_4$ übereinstimmen.

Ueber Darstellung von Molybdänverbindungen aus dem Gelbbleierz;

von *L. A. Buchner.*

(Briefliche Mittheilung.)

Das *molybdänsaure Ammoniak* ist ein so schätzbares Reagens zur Auffindung geringer Mengen *Phosphorsäure* geworden, dafs es wünschenswerth war, eine bequeme Methode zu seiner Darstellung zu besitzen. Für uns ist das *Gelbbleierz*, welches in der Gegend von Garmisch im bayerischen Hochlande vorkommt und 5 bis 7 pC. Molybdänsäure enthält, das passendste Material zur Gewinnung dieses Reagens, allein die bisherigen Methoden dazu sind nichts weniger als einfach. Ich habe defshalb Hrn. Dr. F. Mahla, von dem Ihre Annalen jüngst eine sehr nette Arbeit über das Silbersuperoxyd mitgetheilt haben, veranlafst, in diesem Sommer einige Versuche zur einfacheren Darstellung der Molybdänsäure aus dem Gelbbleierze in meinem Laboratorium anzustellen, die ihm, wie ich glaube, vollkommen gelungen ist.

Das sehr fein gepulverte Mineral wird mit seinem gleichen Gewichte ausgeglühten Kienrufses gemengt und das Gemenge in eine ziemlich weite Glasröhre (Verbrennungsröhre) gebracht, an die man eine tubulirte Vorlage so anfügt, dafs die Glasröhre nur sehr wenig in dieselbe hineinragt. Man leitet dann einen Strom entwässerten Chlorgases über das Gemeng, bis ziemlich alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, wobei man das überschüssige Chlor aus dem Tubulus der Vorlage am besten in Alkohol gehen läfst, um sich vor dessen Einathmung zu schützen. Hierauf erhitzt man die Röhre zum schwachen Glühen, während man mit der Chlorentwicklung fortfährt, und es sublimirt sich alsbald *Molybdänchlorid* ($MoCl_2$) in graubraunen Flocken, die sich in der Vorlage verdichten.

Hat man vorher nicht alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben, so erhält man ein weifses, sehr klares Sublimat von *molybdänsaurem Dreifach-Chlormolybdän* ($MoCl_3 + 2MoO_3$), und man läuft dann Gefahr, dafs dieses wegen seiner geringeren Flüchtigkeit sich schon am Ende der Glasröhre festsetzt und so die Röhre verstopft, was jedoch im anderen Falle, besonders wenn man einen ziemlich raschen Chlorstrom hervorbringt, nicht zu befürchten steht. Auch beim Darüberleiten von Chlor über das nicht mit Kohle gemengte Gelbbleierz bekommt man das Molybdän als *molybdänsaures Dreifach-Chlormolybdän.*

Da sich geringe Mengen von Chlorblei mit sublimiren, so löst man das Sublimat in wässerigem Weingeist auf, filtrirt und dampft langsam zur Trockne ein. Das Molybdänchlorid zersetzt sich nach und nach, es entweicht Salzsäure und eine dunkelblaue Masse bleibt zurück, die man durch Befeuchten mit Wasser und Wiedereindampfen unter Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure leicht in Molybdänsäure umwandelt, welche nach vorhergegangenem gelindem Glühen in Ammoniak aufgelöst werden kann.

Der in der Glasröhre bleibende Rückstand läfst sich sehr leicht herausnehmen und zeigt, wenn die Operation richtig geleitet war, nur noch geringe Spuren von Molybdängehalt.

Zur Statik des Flachsbaues;

von Prof. Dr. *C. Schmidt* in Dorpat.

Ein Blick auf die Zusammensetzung der Leinpflanze vor und nach dem Macerationsprocesse (der Weiche) zeigt, dafs von dem bedeutenden Gehalt derselben an unorganischen Bestandtheilen, namentlich phosphorsauren Salzen, über 95 pC.

im Weichwasser bleiben und höchstens 5 pC. mit dem gebrochenen Producte in den Handel gebracht, als wirkliche Ausfuhr betrachtet werden kann. Herr Robert Kane, der eine Reihe schätzbarer Untersuchungen in dieser Beziehung für die Flachsdistricte Irlands und Belgiens bekannt gemacht *), läfst indefs den für die Oekonomie der Flachsbauer wichtigsten Punkt, die directe quantitative Bestimmung der sich so im Wasser bestimmter Flachsweichen anhäufenden Bestandtheile, unerörtert. Es wird im Nachstehenden unsere Aufgabe seyn, denselben auf analytischem Wege zu erledigen.

I. *Wasser des zur Flachsweiche dienenden Lemajerw-Sees, 6 Meilen südlich von Dorpat, geschöpft im Spätherbst 1848.*

Dieser See ist rundum von Morast umgeben, ungefähr 15′ tief und giebt schönen Flachs, wenn zur Zeit der Flachsweiche stilles Wetter ist; wehen aber in der Zeit starke Winde, so erhält der Flachs keine ganz weifse Farbe **).

Das geschöpfte Wasser war klar, farblos, beim Eintrocknen gelb-bräunlicher Rückstand, geglüht verkohlend, Aschenrückstand stark mit Säuren brausend, enthält demnach eine bedeutende Menge an Alkalien gebundener organischer Substanzen. Ein besonderer Versuch ergiebt in letztern nicht unbedeutenden Stickstoffgehalt neben einer kleinen Menge präformirten Ammoniaks.

Im Mittel zweier übereinstimmender Analysen enthalten 100 Liter Wasser 13,48 Grm. bei 100° C. trockenen Rückstandes.

---

*) Philosophical Magazine, Febr. 1844 und Juli, August 1846.

**) Ich verdanke die Uebersendung bedeutender Quantitäten dieses Wassers und die betreffenden topographischen Notizen der Güte des Herrn Capitain von Hehn, Secretairs der livländischen ökonomischen Societät.

	100 Grm. bei 100° C. trockenen Rückstandes.	1 Cubikmeter Wasser.	1 Wasserwürfel von 10 engl. Fufs Seite.
Chlor	16,21	21,85 Grm.	618,7 Grm.
Schwefelsäure	0,79	1,06 „	30,2 „
Phosphorsäure	1,86	2,51 „	71,0 „
Kalium	7,57	10,20 „	288,9 „
Natrium	14,87	20,04 „	567,6 „
Kalk	3,06	4,13 „	116,8 „
Magnesia	1,06	1,43 „	40,5 „
Eisenoxyd	1,01	1,36 „	38,6 „
Sauerstoff der Alkalien	3,06	4,14 „	117,2 „
Summe der unorganischen Bestandtheile	49,50	66,72 „	1889,5 „
Ammoniak und organische Stoffe	50,50	68,10 „	1927,4 „
Wasserfreie Substanz	100,00	134,82 „	3816,9 „

II. *Wasser des zur Flachsweiche dienenden Kullajerw*)-Sees, in der Nähe des vorigen.*

Dieser See hat mit dem vorigen fast gleiche Beschaffenheit, ist aber von Wald umgeben, so dafs die Flachsweiche durch Stürme nicht beeinträchtigt werden kann. Er soll daher in manchen Jahren ein besseres Product, als jener, liefern.

Das geschöpfte Wasser gleicht dem vorigen; im Mittel zweier übereinstimmender Analysen enthalten 100 Liter desselben 27,43 Grm. bei 100° C. trockener Stoffe.

*) „Jerw" ehstnisch : See.

	100 Grm. bei 100° C. trockenen Rückstandes.	1 Cubikmeter Wasser.	1 Wasserwürfel von 10 engl. Fufs Seite.
Chlor	15,84	43,45 Grm.	1230,1 Grm.
Schwefelsäure	0,74	2,03 „	57,5 „
Phosphorsäure	7,66	21,01 „	595,0 „
Kalium	6,60	18,10 „	512,6 „
Natrium	19,85	54,45 „	1541,8 „
Kalk	3,89	10,67 „	302,1 „
Magnesia	2,18	5,98 „	169,3 „
Eisenoxyd	2,23	6,12 „	173,2 „
Sauerstoff der Alkalien	4,69	12,87 „	364,3 „
Summe der unorganischen Bestandtheile	63,68	174,68 „	4945,9 „
Ammoniak und organische Stoffe	36,32	99,62 „	2821,2 „
Wasserfreie Substanz	100,00	274,30 „	7767,0 „

Die in einem Wasserwürfel von 10 engl. Fufs Seite enthaltenen 0,595 Kilogrm. Phosphorsäure entsprechen circa 4 Kilogrm. Knochenmehl, als deren Düngäquivalent sie betrachtet werden können. Nach einer approximativen Bestimmung enthalten die 2,821 Kilogrm. Ammoniak und organischer Bestandtheile dieses Wasserwürfels 0,110 Kilogrm. Stickstoff, meist in Form verschiedener humusartiger Zersetzungsproducte der Pflanzenalbuminate, die etwas über $\frac{1}{3}$ der in der Gelatine von 4 Kilogrm. Knochenmehl enthaltenen Stickstoffmenge repräsentiren.

Ein solcher Wasserwürfel enthält demnach eine für die Production von 61,7 Kilogrm. trockenen Weizens oder 34,6 Kilogrm. Leinsaat erforderliche Quantität phosphorsaurer Salze und anderweitiger unorganischer Bestandtheile in löslicher Form. Ein einfacher Ueberschlag ergiebt, dafs das Wasser eines solchen Sees von 1000 engl. Fufs Länge und Breite

(= 9,29 Hectaren = 22,96 Acre) und 10 Fufs mittlerer Tiefe über den Ackerboden verbreitet, demselben die durch circa 8000 Hectoliter Weizen oder circa 5400 Hectoliter Leinsaat entzogenen phosphorsauren Salze u. s. w. wieder ersetzt.

Die practische Lösung dieser Aufgabe durch zweckmäfsig angelegte Stau- und Rieselsysteme wäre daher für die Nationalökonomie der Flachsdistricte von wesentlicher Bedeutung und der Beachtung rationeller Agronomen zu empfehlen.

Ueber den Zuckergehalt der Mohrrübe (Daucus Carota), deren Alkohol- und Nährăquivalent;

von *Demselben.*

Die Feststellung der Alkohol- und Nährăquivalente beruht bekanntlich auf verschiedenen Principien; für jenes ist der Stärkemehl- oder Zucker-, für dieses zugleich der Albuminat-Stickstoffgehalt mafsgebend. Um die ökonomische Brauchbarkeit einer in den Cyclus regelmäfsiger Fruchtfolge einzureihenden Pflanzensubstanz zu bestimmen, sind durch die Analyse für beide Ausgangspunkte die experimentellen Grundlagen zu liefern, da für den Brennereibetrieb die Nutzbarkeit der Schlämpe als Viehfutter wesentlich und die Feststellung ihres Nährăquivalentes mithin von grofser Bedeutung ist. Es wird ferner practisch wichtig, den Einflufs der Bodenbeschaffenheit auf vorzugsweise Erzeugung von Kohlehydraten (Stärkmehl; Zucker) oder Pflanzenalbuminaten zu untersuchen, indem ein Mehrgehalt an jenen einen entsprechenden Mindergehalt an letztern, und umgekehrt, zur Folge hat; ein physiologisches Gesetz, das durch die nachstehenden Thatsachen durchaus bestätigt wird.

Für die Feststellung des Alkoholäquivalentes zweier Vegetabilien, wie z. B. Kartoffeln und Rüben, von denen die eine Stärkmehl $C_{12}H_{10}O_{10}$, die andere Rohrzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$ enthält, ist bekanntlich zu berücksichtigen, dafs beim Einmaischen beide durch Einwirkung der Malzdiastase in Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ übergeführt werden, mithin 100 Kilogrm. des letztern, äquivalent 95 Kilogrm. Rohrzucker oder 90 Kilogrm. Stärkmehl theoretisch die gleiche Alkoholmenge liefern:

51,11 pC. des Traubenzuckers,
53,80 „ „ Rohrzuckers,
56,79 „ „ Stärkmehls.

Die Mohrrübe enthält Rohrzucker, der durch Behandeln des frisch ausgepreßten Safts mit Eiweifs, Kalk und Thierkohle wohl krystallisirt erhalten werden kann, dagegen kein Stärkmehl. Den Rückstand nach dem Erschöpfen mit kaltem Wasser bilden Cellulose und Glieder der Pectinreihe als Wand- und secundäre Verdickungsschichten der Zelle. Der Albuminatgehalt ist nicht unbedeutend; er beträgt 1,4 bis 2,4 pC. der frischen, 11 bis 18 pC. der wasserfreien Rübe. Die Bestimmung des letztern geschah mittelst Natronkalk als Platinsalmiak, die des erstern in je zwei Versuchsreihen; einerseits durch Gährung, andererseits durch alkalische Kupfertartratlösung von bekanntem Zuckeräquivalent nach vorhergegangenem Erwärmen des Rübenbreies mit verdünnter Schwefelsäure, behufs Umwandlung des Rohr- in Traubenzucker, Erschöpfen mit Wasser und Entfernen des Säureüberschusses durch neutrales Kalitartrat. Die zur Analyse benutzten Rüben waren bei Dorpat geerndtet.

I. *Mohrrüben auf gut gedüngtem Gartenboden gewachsen.*

Die frischen Rüben hinterlassen bei 100° C. getrocknet 13,03 pC. wasserfreier Substanz, wovon:

7,19 pC. Rohrzucker, äquivalent 7,57 pC. wasserfreiem Traubenzucker ($C_{12} H_{12} O_{12}$),

0,357 pC. Stickstoff, entsprechend 2,38 pC. Albuminaten.

II. *Mohrrüben auf schwarzem Ackerboden gewachsen.*

Die frischen Rüben hinterlassen 13,55 pC. wasserfreier Substanz, wovon :

7,81 pC. Rohrzucker, äquivalent 8,23 pC. Traubenzucker,

0,311 pC. Stickstoff, entsprechend 2,07 pC. Albuminaten.

III. *Mohrrüben auf Sandboden gewachsen.*

Die frischen Rüben enthalten 13,19 pC. wasserfreier Substanz, wovon :

8,07 pC. Rohrzucker, äquivalent 8,49 pC. Traubenzucker,

0,214 pC. Stickstoff, entsprechend 1,43 pC. Albuminaten.

100 Kilogrm. frischer Rüben, zur Alkoholgewinnung benutzt, würden demnach liefern :

I.	3,87	Kilogrm.	= 4,87	Liter	wasserfreien Alkohol,
II.	4,20	„	= 5,29	„	„ „
III.	4,34	„	= 5,47	„	„ „
Mittel =	4,14	„	= 5,14	„	„ „

Drückt man, bequemerer Vergleichung halber, den Zuckergehalt der Mohrrüben in seinem Aequivalent Stärkmehl aus, so ergiebt sich :

100 Kilogrm. frischer Rüben enthalten Zucker äquivalent :

I.	6,81	Kilogrm.	Stärkmehl,
II.	7,40	„	„
III.	7,64	„	„
Mittel =	7,28	„	„

und man erhält das Resumé für den Vergleich als Nähräquivalent mit andern Vegetabilien, namentlich Kartoffeln und Cerealien :

100 Kilogrm. im frischen Zustande enthalten :

	Mohrrüben			Kartoffeln *)	
	I.	II.	III.	weifse	blaue
Wasser	86,97	86,45	86,81	74,95	68,94
Feste Stoffe	13,03	13,55	13,19	25,05	31,06
(Zuckeräquivalent an)					
Stärkmehl	6,81	7,40	7,64	18,02	23,00
Pflanzeneiweis	2,38	2,07	1,43	2,49	2,37
Eingemaischt etc. würden erhalten werden können:					
Wasserfreier Alkohol	3,87	4,20	4,34	10,23	13,06

100 Kilogrm. frischer Kartoffeln liefern mithin durchschnittlich dreimal so viel Alkohol, als 100 Kilogrm. Mohrrüben; die Nährfähigkeit der rückständigen Schlämpe, den Gehalt an Pflanzeneiweifs als mafsgebend betrachtet, ist nahezu dieselbe. Dagegen könnten die Mohrrüben unter besonderen Verhältnissen zur Zuckergewinnung benutzt werden, wobei der Prefsrückstand des Rübenbreies als gutes Viehfutter seinen Werth behält.

Hinsichtlich des Einflusses der Bodenbeschaffenheit ergiebt sich, dafs auf gedüngtem Gartenboden (I) neben dem Minimum an Zucker das Maximum an Albuminaten, auf Sandboden umgekehrt neben dem gröfsten Zuckergehalte die geringste Menge pflanzlicher histoplastischer Stoffe erzielt wurde. Genauere Bestimmung der Bodenarten wäre, falls sich die Cultur der Mohrrübe in gröfserem Maafsstabe als zweckmäfsig herausstellen sollte, natürlich von wesentlichem Interesse.

*) Horsford, diese Annalen LVIII, 200.

Trennung der Ceroxyde vom Eisen;

von *Demselben.*

Bei Cerit-Analysen, namentlich bei Benutzung dieses Minerals zur Darstellung der Ceroxyde, pflegt man die schwefelsaure, von Kieselsäure und Gyps abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff von aus saurer Lösung fällbaren Metalloxyden befreite Lösung, behufs Abscheidung der reinen Ceroxyde, mit schwefelsaurem Kali zu sättigen. Ist der Eisengehalt der Lösung dabei nur einigermafsen bedeutend, so enthält das niederfallende Doppelsalz stets eine gewisse Quantität Eisenoxyd als basisches Doppelsulphat, das selbst durch wiederholtes Lösen in vielem chlorwasserstoffhaltigem Wasser und Fällen mit schwefelsaurem Kali kaum völlig zu beseitigen ist *). Diese Operation ist durch die sehr bedeutenden, zur Wiederauflösung erforderlichen Wassermengen im höchsten Grade langwierig und unbequem, bei Quantitätsbestimmungen ungenau. Viel einfacher ist es, bei Darstellungen im gröfseren Mafsstabe das eisenhaltige Doppelsalz mit Kohle zu glühen, nach dem Auswaschen des gebildeten Schwefelkaliums mit heifsem Wasser die rückständigen Metallsulphurete in Chlorwasserstoffsäure zu lösen, durch Einleiten von Chlor oder Salpetersäurezusatz das gebildete Eisenchlorür in Chlorid umzuwandeln, und nach dem Eintrocknen und Wiederauflösen in Wasser, behufs Entfernung des Chlor- und Säureüberschusses, 24 Stunden kalt mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryt zu digeriren. Die Trennung ist vollständig, das Filtrat giebt nach dem Fällen des gelösten Baryts durch Schwefelsäure nur mit Rhodankalium und zwar in concentrirtester Lösung eine Spur

*) Auf diese Thatsache hat bereits Hr. Th. Scheerer, Pogg. Ann. LI, S. 468, gelegentlich aufmerksam gemacht.

von Eisenoxyd zu erkennen, die beim Krystallisiren der Ceroxydsulphate völlig in Lösung bleibt. Bei quantitativen Scheidungen wird das eisenoxydhaltige Doppelsalz zweckmäfsig in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, durch Chlorbaryum zersetzt, das Chlorkalium, Eisenchlorid und die Cerchloride enthaltende Filtrat nach dem Eintrocknen bei 100° C. behufs Verjagung des Säureüberschusses in Wasser wieder gelöst und nach 48stündiger kalter Digestion mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryt das Eisenoxyd aus dem Niederschlage in bekannter Weise vom Ueberschusse des letztern getrennt, der gelöste Baryt dagegen aus dem Filtrat durch Schwefelsäure abgeschieden und nach Mosander's u. A. Angaben die weitere Trennung der Ceroxyde von einander bewerkstelligt.

Oxaläther- und Oxamidbildung bei Darstellung von Aldehydammoniak;

von *Demselben.*

Wascht man das durch Chlorcalcium in bekannter Weise entwässerte Destillationsproduct gleicher Theile Braunstein, Schwefelsäure und 20procentigen Alkohols (rohen Aldehyd) mit Ammoniak-Aether, so setzt sich über den grofsen Krystallen von Aldehydammoniak ein weifses Krystallpulver ab, das sich ohne Zerstörung ersterer durch Abschlämmen mittelst eines Aetherstrahls leicht von denselben sondern läfst. Durch Behandlung mit kaltem Wasser, in dem dasselbe äufserst schwerlöslich ist, können die letzten Spuren eingemengten Aldehydammoniaks entfernt und die Substanz zur ferneren Untersuchung völlig rein erhalten werden. Sie bildet farblose, homogen gebildete, feine mikroscopische Prismen, deren Kry-

stallsystem bei ihrer Kleinheit nicht mit Sicherheit bestimmbar ist, schwerlöslich in kaltem und heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 20° im Vacuum getrocknet verlieren dieselben bei 120° C. nur Spuren von Wasser; bei raschem Erhitzen im Glasrohr sublimirt der gröfste Theil unzersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entweicht ein Gasgemenge aus Kohlensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Volumen, während die rückständige Säure einen bedeutenden Ammoniakgehalt zeigt und nur sehr unbedeutend gefärbt erscheint; mit Natronkalk geglüht starke Ammoniakentwicklung. Die Substanz ist demnach reines *Oxamid;* eine Portion mit Wasser im hermetisch geschlossenen Platinrohr auf 230° C. erhitzt, erschien in neutrales Ammoniakoxalat verwandelt, während

0,231 Grm. mit Natronkalk geglüht 1,164 Grm. Platinsalmiak = 31,44 pC. N lieferten (Oxamid berechnet 31,82 pC.).

Aus circa 60 Grm. krystallisirten Aldehydammoniaks wurden ungefähr 1,2 Grm. reines Oxamid erhalten. Der angewandte Alkohol war völlig fuselfrei; die Oxamidbildung setzt daher das Vorhandensein einer entsprechenden Menge (circa 2,0 Grm.) Oxaläther im wasserfreien röhen Aldehyd voraus, dessen Bildung als höheres Oxydationsproduct des Alkohols unter den erwähnten Verhältnissen zwar interessant, doch keineswegs befremdend ist.

In seiner fünften Abhandlung über die Ausdehnungsreihen flüchtiger Substanzen *), erwähnt Hr. J. Pierre bei Gelegenheit der Aldehydreihe:

„Exposé à l'air, et surtout en présence d'une certaine quantité d'eau et d'ammoniaque, l'aldehyde s'altére assez prompte-

*) Recherches sur les propriétés physiques des liquides et en particulier sur leur dilatation. Annales de Chimie et Physique, III. Série, XXXI, p. 123 [1851].

ment et dégage parfois à une certaine époque de sa décomposition, une odeur de punaise tout à fait caractéristique. Se produirait-il dans cette circonstence de l'oxalate amylique de Mr. Balard?"

Sollte in diesem Falle zufällig kein fuselfreier Alkohol angewandt worden sein, so wäre die Obigem analoge Bildung von Amyloxalat, durch Einwirkung der der Oxydation des Alkohols in erwähnter Weise entstammenden Oxalsäure aufs Fuselöl, leicht und einfach erklärt.

Zersetzungsproducte der Federn, Igelstacheln, Haare, des Globulins, Hämatins und der Flügeldecken der Maikäfer mit verdünnter Schwefelsäure;

von *A. C. Leyer* und *Köller*.

(Gelesen in der Sitzung der math.-nat. Kl. der k. Acad., 15. Juli 1852.)

A. *Federn, Igelstacheln* und *Haare.*

Diese drei Producte des Thierlebens werden gewöhnlich unter den Hornsubstanzen abgehandelt, weil sie viele Eigenschaften mit dem Horn und unter einander gemein haben. Scherer hat die meisten organischen Analysen der Horngebilde gemacht, v. Gorup-Besanez wies zuerst den bedeutenden Kieselerdegehalt der Vogelfedern nach. Gorup hat gefunden, dafs die Vogelfedern im Mittel zwischen 1 und 32 pC. Kieselerde enthalten; er hat auch hervorgehoben, dafs sich dadurch die Vogelfedern wesentlich von den andern Horngebilden unterscheiden. Er fand nämlich in der Analyse der Asche der Igelstacheln, dafs diese nur ganz geringe Mengen von Kieselerde enthalten. Das Ochsenhorn wurde

in Liebig's Laboratorium durch Dr. Hinterberger bezüglich der Zersetzungsproducte mit verdünnter Schwefelsäure und Kalihydrat untersucht, und dabei gefunden, dafs Tyrosin und Leucin hierbei als die Producte der Zersetzung auftreten. Da einiger Unterschied zwischen den einzelnen Horngebilden schon aufgefunden wurde (wie z. B. zwischen Igelstacheln und Federn) und eine Untersuchung der Zersetzungsproducte der meisten Horngebilde noch nicht bekannt ist, so wurden die obigen Hornsubstanzen in dieser Richtung von uns untersucht. Es wurde die Arbeit zuerst mit den Federn begonnen und in derselben Weise auch bei den Igelstacheln und Haaren wiederholt.

1 Pfund Gänsefedern, welche durch Auswaschen von anhegendem Schmutze und Fette befreit waren, wurden mit 4 Pfund Schwefelsäure, die vorher mit 12 Pfund Wasser verdünnt worden waren, übergossen, und in einem geräumigen Glasballon am Sandbade der Kochhitze überlassen.

Nach dreistündiger Einwirkung der heifsen verdünnten Schwefelsäure schwollen die Federn an, bekamen ein gallertartiges Aussehen, und lösten sich nach längerem Kochen vollständig zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf. Diese Flüssigkeit wurde nun durch 4 Tage in der Kochhitze erhalten und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch frisches ersetzt. Diese Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter Kalkmilch versetzt, bis sie stark alkalisch reagirte, um die Schwefelsäure zu entfernen, kurze Zeit gekocht und filtrirt. Beim Neutralisiren mit Kalk und beim nachherigen Kochen entwickelte sich neben Ammoniak ein eigenthümlicher Geruch, der an den Geruch der von Wurtz entdeckten Basen erinnerte. Um die hierbei entweichenden Gase näher zu untersuchen, wurde das Filtrat von schwefelsaurem Kalk behufs der Destillation in eine Retorte gebracht, diese luftdicht mit einem Liebig'schen Kühlapparate in der Weise verbunden, dafs die weniger flüch-

tigen Producte wieder in die Retorte zurückfliefsen konnten, und ein Gefäfs, das mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zum Theile erfüllt war, vorgelegt. Das Destillat wurde im Wasserbade verdampft, vollkommen getrocknet und dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung wurde wieder verdampft und das Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol wiederholt. Die so erhaltene Salzmasse wurde nach kurzer Zeit an der Luft feucht, löste sich leicht in Wasser und gab mit Platinchlorid im Wasserbade eingedampft dunkelgelb gefärbte Krystalle, die sich zum Theile in heifsem Wasser lösten. Es wurde zu wiederholten Malen der Gehalt derselben an Platin bestimmt und dabei 43 bis nahe zu 44 pC. Platin gefunden. Es ergaben mithin diese Analysen, dafs das hierbei entweichende Gas vorzüglich Ammoniak ist, lassen aber auch in Frage gestellt, ob nicht noch andere Basen, die dem Ammoniak homolog sind, hierbei entweichen. Seitdem Wertheim aus der Häringslake Propylamin dargestellt hat, ist man sogar im Interesse der Wissenschaft verpflichtet, jedes Gas, das wie Ammoniak riecht, näher zu untersuchen; bei der Fäulnifs einiger albuminartiger Stoffe erhielt Bopp dieselben Producte, wie bei der Behandlung derselben mit verdünnter Schwefelsäure; tritt nun bei der Fäulnifs der Häringe ein Glied der Wurtz'schen Reihe neben Ammoniak auf, warum sollten ähnliche Ammoniaks sich nicht auch bei der Zersetzung der albuminartigen Stoffe mittelst Schwefelsäure bilden?

Nachdem die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit zur Ausfällung des überschüssigen Kalkes mit Schwefelsäure versetzt, und zu dem Filtrate von dem hierbei entstandenen Niederschlag so lange essigsaures Bleioxyd gegeben, als noch ein Niederschlag entstand. (Die Neutralisation der den überschüssigen Kalk enthaltenden Flüssigkeit mit Schwefelsäure geschah mit der gröfsten Sorgfalt, dessen ungeachtet brachte das jetzt zugesetzte essigsaure Bleioxyd

einen voluminösen Niederschlag hervor. Es enthält dieser Niederschlag aufser schwefelsaurem Bleioxyd noch andere organische Substanzen, deren Untersuchung noch im Gange ist.) Die Flüssigkeit wurde nun mit dem Bleiniederschlage kurze Zeit gekocht, filtrirt, und durch das Filtrat zur Entfernung des überflüssig zugesetzten Bleioxydes Schwefelwasserstoffgas geleitet. Das Filtrat vom Schwefelblei gab beim Eindampfen und nachherigem längerem Stehen concentrisch gruppirte Krystallnadeln, die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen weifs erhalten wurden. Sowohl die äufseren Eigenschaften als auch die Analyse dieser Krystalle zeigen, dafs sie Tyrosin $C_{18}H_{11}NO_6$ sind.

0,352 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,7637 Grm. Kohlensäure und 0,194 Grm. Wasser; mithin sind in 100 Theilen enthalten :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	59,14	59,57	108	C_{18}
Wasserstoff	6,12	6,08	11	H_{11}
Stickstoff	—	7,73	14	N
Sauerstoff	—	26,52	48	O_6
		100,00	181	$C_{18}H_{11}NO_6$.

In der Mutterlauge von dem Tyrosin waren noch anorganische Salze und Leucin enthalten. Um das letztere darzustellen, wurde folgende Methode als die einfachste und am schnellsten zum Ziele führende erkannt. Es wird die Mutterlauge von den Tyrosinkrystallen mit viel starkem Alkohol versetzt, wodurch alle anorganischen Salze gefällt werden, und das Filtrat abgedampft. Es krystallisirt hierbei das Leucin in Menge heraus und kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten werden. Es stellte perlmutterglänzende Blättchen dar, die bei der Berührung mit einem trockenen Glasstabe nach vielen Richtungen verstäubten, sich sublimiren liefsen, und beim Verbrennen den Geruch nach

gebratenen Vögeln verbreiteten. Die Krystalle lösten sich leicht in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien, und gaben bei der Analyse folgende Resultate :

0,2526 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,5114 Grm. Kohlensäure und 0,2287 Grm. Wasser. In 100 Theilen sind demnach enthalten :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	55,18	54,96	72	C_{12}
Wasserstoff	10,05	9,92	13	H_{13}
Stickstoff	—	10,68	14	N
Sauerstoff	—	24,44	32	O_4
		100,00	131	$C_{12}H_{13}NO_4$.

Schliefslich wollen wir noch eines Versuches erwähnen, den wir bezüglich der Löslichkeit der Federn in Wasser von höherer Temperatur als 100° C. machten. Wir füllten eine 5 Zoll lange Glasröhre mit Federfahnen und Wasser soweit an, dafs nur noch 1 Zoll freier Raum blieb, schmolzen dieselbe zu und legten sie in ein Oelbad. Dieses wurde bei 200° durch mehre Stunden erhalten, und nach dieser Zeit das Rohr aus demselben genommen. Es waren die Federfahnen spurlos verschwunden, die Flüssigkeit war schwach gelblich gefärbt, zeigte den Geruch nach verbrannten Federn und hatte einen flockigen Niederschlag abgesetzt.

Auf dieselbe Weise wie die Federn wurden die *Igelstacheln*, die *Menschenhaare* und die *Flügeldecken* der Maikäfer mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und hierbei ebenfalls neben Leucin Tyrosin erhalten.

B. *Globulin und Hämatin.*

Ein halber Eimer Ochsenblut wurde der freiwilligen Gerinnung überlassen, das hierbei abgeschiedene Serum abgegossen und der Blutkuchen zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser gewaschen. Der Blutkuchen wurde nun in Portionen

in leinene Tücher gebunden und unter Wasser ausgepreſst. Die erhaltene rothe Flüssigkeit wurde ferner mehrmals durch feine Tücher filtrirt, um die kleinen Flocken von Fibrin zu entfernen, und nun durch Kochen unter Zusatz von etwas Essigsäure coagulirt. Das erhaltene Coagulum konnte dem angegebenen Verfahren gemäſs nur kleine Mengen von Eiweiſs und Faserstoff enthalten, und muſste der Hauptmasse nach das seyn, was man gewöhnlich mit dem Namen Blutkörperchen bezeichnet. Die Blutkörperchen wurden mit Schwefelsäure haltendem Weingeist ausgekocht. Hierbei blieb das Globulin ungelöst, während sich das Hämatin löste; die alkoholische Lösung wurde nach der Neutralisation mit Ammoniak zur Trockene verdampft und das schwefelsaure Ammoniak durch Auswaschen des Rückstandes mit Wasser von dem Hämatin, das im Wasser unlöslich ist, getrennt.

Sowohl das Globulin als das Hämatin lieferten bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von Tyrosin und Leucin. Bei Verarbeitung einer gröſseren Menge von Globulin wurde folgende Methode angewendet und als practisch und schnell zum Ziele führend befunden.

Es wurde 1 Pfund Globulin mit 4 Pfund Schwefelsäure und 12 Pfund Wasser durch 40 Stunden gekocht, die erhaltene braune Flüssigkeit mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt und wieder erhitzt. Das Filtrat von dem hierbei entstandenen Niederschlage wurde mit Schwefelsäure versetzt, bis es nur noch schwach *alkalisch* reagirte, hernach filtrirt und eingedampft. Es krystallisirte hierbei das Tyrosin in Massen heraus, und aus der Mutterlauge von dem Tyrosin lieſs sich das Leucin ebenfalls in grofser Menge nach dem schon oben angedeuteten Verfahren gewinnen. Das freie Alkali schadet mithin der Krystallbildung nicht so sehr als die freien Säuren, die man in der Form von Schwefelsäure oder Essigsäure bei

jeder andern Bereitungsart in die Flüssigkeit hineinbekommt. Ferner vermeidet man bei dieser Bereitungsart das Fällen der freien Schwefelsäure mit essigsaurem Bleioxyd, das immer eine bedeutende Menge Leucin und Tyrosin mit niederschlägt. Abgesehen von der Einfachheit dieser Methode, bietet sie noch den Vortheil, dafs man nicht so oft zu filtriren braucht; denn jeder Niederschlag, sey er schwefelsaurer Kalk oder schwefelsaures Bleioxyd oder Schwefelblei, schliefst immer einen Theil der krystallisirbaren Substanzen ein, die dann ein Verlust sind, indem sie sich schwer von den besagten Niederschlägen trennen lassen.

Mag man nun annehmen, es enthalten die Blutkörperchen als Hauptbestandtheile Fibrin und mit dem Blutfarbstoffe verbundenes Albumin, oder es bestehen dieselben aus dem sogenannten Globulin und Hämatin, — die Thatsache ist durch diese Arbeit bekräftigt, dafs die Blutkörperchen albuminartige Substanzen enthalten, die dem Fibrin, Albumin und der Hornsubstanz ähnlich sind; denn die Blutkörperchen liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dieselben Zersetzungsproducte, wie die in dieser Richtung untersuchten Albuminkörper.

Den bisherigen Forschungen gemäfs geben mithin Albumin, Fibrin, Caseïn, Horn, Federn, Haare, die Blutkörperchen und die Flügeldecken der Maikäfer bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure *Tyrosin* und *Leucin* als Zersetzungsproducte.

Ueber einige Doppelsalze des Cyanquecksilbers;

von *G. Kohl* und *A. Swoboda*.

(Gelesen in der Sitzung der math.-nat. Klasse der kaiserl. Academie der Wissenschaften am 15. Juli 1852.)

Das Cyanquecksilber geht mit Chlornatrium und anderen Chlormetallen Doppelverbindungen ein, wie Poggiale*) gezeigt hat; es bildet auch nach Custer**) Doppelsalze mit verschiedenen Jodmetallen. Die Doppelverbindungen, die das Cyanquecksilber mit den Alkaloïden eingeht, sind bis jetzt wenig oder gar nicht untersucht worden. Wir machten es uns daher zur Aufgabe, dergleichen Verbindungen darzustellen, und theilen hiermit die bisher erlangten Resultate mit.

Strychnin-Quecksilbercyanid.

Zur Darstellung dieses Salzes bereitet man sich eine wässerige heifse Lösung von *neutralem salzsaurem Strychnin* und ebenfalls eine heifse wässerige Lösung von Cyanquecksilber, und mischt die beiden Lösungen, nachdem man sie mit ziemlich viel Wasser verdünnt hat. Es bleibt das Gemisch nur kurze Zeit klar, bald scheiden sich daraus eine Menge nadelförmiger Krystalle aus. Die Mutterlauge wurde von den Krystallen getrennt, diese selbst aber auf ein Filter gebracht, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol durch längere Zeit ausgewaschen und behufs der Analyse bei 100° getrocknet.

Die Krystalle dieser Verbindung sind sehr gut ausgebildet, vollkommen farblos, lösen sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol.

*) Diese Annalen LXIV, 302.

**) Daselbst LXVIII, 323.

Die Analyse derselben wurde nach der von Bunsen angegebenen und von Hinterberger*) bis ins Detail beschriebenen und etwas verbesserten Methode für die Analyse quecksilberhaltender organischer Substanzen ausgeführt. 1,0192 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 2,0134 Grm. Kohlensäure, 0,4338 Grm. Wasser und 0,201 Grm. Quecksilber.

Es enthalten mithin 100 Theile :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	53,87	53,18	264	C_{44}
Wasserstoff	4,72	4,63	23	H_{23}
Stickstoff	—	8,46	42	N_3
Sauerstoff	—	6,46	32	O_4
Quecksilber	19,72	20,14	100	Hg
Chlor	—	7,13	35,4	Cl
		100,00	496,4.	

Hiernach besteht diese Verbindung aus 1 Aeq. chlorwasserstoffsaurem Strychnin und 1 Aeq. Cyanquecksilber und hat die Formel :

$$C_{42}H_{22}N_2O_4, HCl + C_2NHg.$$

Berberin - Quecksilbercyanid.

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine heifse wässerige Lösung von salzsaurem Berberin mit einer heifsen wässerigen Lösung von Cyanquecksilber versetzt und das klare Gemisch an einem ruhigen Orte stehen läfst. Es scheiden sich beim Erkalten eine Menge gelber Krystallnadeln ab, die wegen ihrer Unlöslichkeit in kaltem Wasser und Weingeist zur Genüge damit auf einem Filter ausgewaschen werden können. Dieses Salz ist löslich in heifsem Wasser und

*) Octoberheft des Jahrg. 1851 der Sitzungsberichte der math.-naturw. Kl. d. k. Acad. der Wissenschaften.

in heifsem wässerigem Weingeist, und verändert sich weder an der Luft noch bei 100° C.

0,4067 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,078 Grm. Quecksilber.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	—	50,92	264	C_{44}
Wasserstoff	—	3,66	19	H_{19}
Stickstoff	—	5,40	28	N
Sauerstoff	—	13,91	72	O_9
Quecksilber	19,17	19,29	100	Hg
Chlor	—	6,82	35,4	Cl
		100,00	518,4.	

Aus diesen Zahlenwerthen ergiebt sich die Formel :

$$C_{42}H_{18}NO_9, HCl + C_2NHg,$$

d. i. 1 Aeq. chlorwasserstoffsaures Berberin mehr 1 Aeq. Cyanquecksilber.

Caffeïn-Quecksilbercyanid.

Setzt man zu einer heifsen Lösung von Caffeïn in 85 pC. Weingeist eine heifse wässerige Lösung von Cyanquecksilber, so bleibt die Flüssigkeit klar, scheidet aber beim Abkühlen eine Menge nadelförmiger farbloser Krystalle ab. Da diese in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind, so konnten sie damit zur Genüge ausgewaschen werden. Sie veränderten sich nicht bei 100° C. und gaben, nachdem sie bei dieser Temperatur getrocknet waren, bei der Analyse folgende Resultate :

0,7181 Grm. der Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,324 Grm. Quecksilber.

Mithin sind in 100 Theilen enthalten :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	—	26,91	120	C_{10}
Wasserstoff	—	2,24	10	H_{10}
Stickstoff	—	18,83	84	N_6
Sauerstoff	—	7,18	32	O_4
Quecksilber	45,11	44,84	200	Hg_2
		100,00	446.	

Hieraus ergiebt sich die Formel :

$$C_{10}H_{10}N_4O_4 + 2\ C_2NHg.$$

Es gehen mithin 2 Aeq. Cyanquecksilber mit 1 Aeq. Caffeïn eine Verbindung ein.

Das Caffeïn-Quecksilbercyanid ist auf ähnliche Weise zusammengesetzt, wie das von Nicholson zuerst dargestellte Caffeïn-Quecksilberchlorid, das die Formel hat :

$$C_{10}H_{10}N_4O_4 + 2\ HgCl.$$

Aethylamin-Quecksilbercyanid.

Mischt man eine Lösung von neutralem salzsaurem Aethylamin mit einer wässerigen Lösung von Quecksilbercyanid und dampft hernach im Wasserbade bis zur Krystallisation ein, so erhält man diese Verbindung in grofsen farblosen Krystallen.

Es bildet blättchenförmige Krystalle, löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist und hat einen unangenehmen metallischen Geschmack. Es ist luftbeständig, und erträgt vollkommen gut die Hitze des Wasserbades.

1,077 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,642 Grm. Quecksilber.

Demnach sind in 100 Theilen enthalten :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	—	14,39	48,0	C_8
Wasserstoff	—	2,39	8,0	H_8
Stickstoff	—	12,59	42,0	N_2
Chlor	—	10,67	35,5	Cl
Quecksilber	59,6	59,96	200,0	Hg_2
		100,00	333,5.	

Aus diesen Zahlenwerthen ergiebt sich die Formel:

$$C_4H_5N, HCl + 2\ C_2NHg,$$

d. i. 1 Aequivalent chlorwassersaures Aethylamin mehr 2 Aeq. Cyanquecksilber.

Es wurde ferner versucht, die Quecksilbercyanidverbindungen von Piperin, Chinin und Solanin darzustellen; das Piperin-Quecksilbercyanid konnte ebensowenig wie das Chinin-Quecksilbercyanid krystallisirt erhalten werden. Mischt man eine alkoholische Lösung von Quecksilbercyanid mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Chinin, so erhält man nach dem freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit eine braune harzartige Masse, die selbst nach monatlangem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigt. Eine rothgelbe harzähnliche Masse neben reinem Piperin bekommt man, wenn man ein Gemisch von salzsaurem Piperin und Quecksilbercyanid, die beide in alkoholischer Lösung sind, an der Luft stehen läfst. Das Solanin scheint mit Quecksilbercyanid ebensowenig wie mit anderen Salzen eine Verbindung zu Doppelsalzen einzugehen.

Ueber einige neue Doppelsalze des Aethylamins und Propylamins;

von *M. Reckenschufs.*

(Gelesen in der Sitzung der math.-naturw. Klasse der kaiserl. Academie der Wissenschaften am 15. Juli 1852.)

Chlorwasserstoffsaures Aethylamin-Palladiumchlorür.

Dampft man eine wässerige Lösung von chlorwasserstoffsaurem Aethylamin mit einem Ueberschusse einer Lösung von Palladiumchlorür im Wasserbade ein, so krystallisirt dieses Doppelsalz heraus.

Die Krystalle sind schwarz, im durchfallenden Lichte sehr schön roth, federfahnenartig gruppirt, und haben eine beträchtliche Gröfse. Sie geben ein rothbraunes Pulver und behalten ihren Glanz in der Hitze des Wasserbades vollkommen bei.

0,2495 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,078 Grm. Palladium, mithin sind in 100 Theilen enthalten :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	—	14,10	24	C_4
Wasserstoff	—	4,71	8	H_8
Stickstoff	—	8,22	14	N
Palladium	31,26	31,25	53,2	Pd
Chlor	—	41,73	71,0	Cl_2
		100,00	170,2.	

Die Formel dieser Verbindung ist mithin :

$$C_4H_7N,\ HCl + PdCl.$$

Das chlorwasserstoffsaure Propylamin bildet mit Palladiumchlorür ebenfalls ein schön krystallisirtes Doppelsalz, das im trockenen Zustande nach Häringen riecht, und bei 100° C. schmilzt. Ich hatte zu wenig von diesem Salze, als dafs ich eine Atomgewichtsbestimmung machen konnte.

Propylaminalaun.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Propylamin durch Destillation der Häringslake dargestellt. Trotz dem, dafs bedeutende Mengen Häringslake in Arbeit genommen wurden, war die Ausbeute an Propylamin verhältnifsmäfsig gering, weil sich hierbei immer zugleich eine grofse Menge Ammoniak entwickelt. Wenn man daher eine gröfsere Menge des Destillats mit Salzsäure sättigt, eindampft, und den Rückstand mit absolutem Alkohol auskocht, so bleibt das meiste ungelöst, und erweist sich als Chlorammonium. Das zuerst erhaltene salz-

saure Propylamin ist braun. Zersetzt man dieses mit Aetzkalk, leitet das Propylamingas in Wasser und neutralisirt die erhaltene Flüssigkeit mit Schwefelsäure, und verdampft im Wasserbade zur Trockene, so erhält man vollkommen weifses schwefelsaures Propylamin. Mischt man eine wässerige Lösung dieses Salzes mit einer wässerigen Lösung von schwefelsaurer Alaunerde, und läfst das Gemische durch längere Zeit an der Luft stehen, so scheiden sich grofse farblose Krystalle aus, die dem gewöhnlichen Alaun dem Ansehen nach gleich sind. Die Krystalle des Propylaminalauns sind farblos, vollkommen durchsichtig, verbreiten den penetranten Geruch nach Häringen, lösen sich leicht in Wasser und haben einen süfslich-zusammenziehenden Geschmack.

Sie schmelzen bei 100° und blähen sich bei einer Temperatur über 120° unter Verlust des Krystallwassers bedeutend auf. Die Analyse derselben gab folgende Resultate :

0,542 Grm. lufttrockener Substanz verloren im Luftbade bei 150° C. 0,243 Grm. Wasser.

0,2067 Grm. Substanz gaben 0,195 schwefelsauren Baryt.

Dieses giebt in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet
Wasser	44,83	44,407
Schwefelsäure	32,38	32,89.

Es ist demnach die Formel des Propylaminalauns :

$$C_6H_9N,\ SO_3 + Al_2O_3,\ 3\ SO_3 + 24\ HO.$$

Es ist mithin Ammoniakalaun, in dem das Ammoniumoxyd durch Propylamin ersetzt ist.

Ueber die Einwirkung der Wurtz'schen flüchtigen Basen auf Senföl;

von Dr. *Hinterberger*.

(Gelesen in der Sitzung der math.-nat. Klasse der kaiserl. Academie der Wissenschaften am 15. Juli 1852.)

Senföl und Aethylamin.

Aethylamingas wird von Senföl unter bedeutender Erwärmung aufgenommen. Flüssiges Aethylamin fällt unter Zischen in Senföl. Schüttet man Senföl in flüssiges Aethylamin, so ist die Einwirkung so stark, dafs das Senföl wieder herausgeschleudert wird. Diesen Versuchen nach glaubte ich hoffen zu dürfen, eine dem Thiosinamin ähnliche Verbindung darstellen zu können. Ich leitete Aethylamin so lange in Senföl, bis dieses nach Aethylamin roch, und vermied jede Erhitzung dadurch, dafs ich das Senföl in Eis stellte. Während des Durchleitens wird das Senföl gelb und immer dickflüssiger, so dafs es am Ende die Consistenz eines dünnen Syrups hat. Der Geruch des Senföls ist nun verschwunden, es riecht jetzt nach Aethylamin, und hat einen gewürzhaften, zugleich bitteren Geschmack. Diese syrupdicke Flüssigkeit wurde immer mehr rothbraun, und schied selbst nach 6 Monaten keine Krystalle aus. Sie bildete selbst mit Säuren keine krystallisirbaren Salze. Erhitzt man dieselbe in einer Proberöhre, so entwickeln sich weifse Nebel von stechendem Geruch, die sich zu ölartigen Tropfen verdichten. Diese reagiren alkalisch und werden durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Beim stärkeren Erhitzen bleibt eine glänzende Kohle zurück.

Ich versuchte nun das Platinsalz darzustellen, das dem Thiosinamin-Platinchlorid entspricht, um auf diesem Wege zur Kenntnifs der Zusammensetzung dieser Verbindung zu gelangen.

Ich leitete in die syrupartige Masse trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung, löste die dadurch noch dickflüssiger gewordene Masse in absolutem Alkohol, und setzte dazu eine alkoholische Lösung von Platinchlorid. Das Gemische blieb klar, erwärmte sich aber nach einigen Minuten, trübte sich hierbei, und schied eine Menge gelber nadelförmiger Krystalle ab.

Diese wurden auf ein Filter geworfen, zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser und zuletzt wieder mit Alkohol ausgewaschen. Die Mutterlauge wurde mit der Waschflüssigkeit vereinigt und mehrere Monate bei Seite gestellt; es setzten sich daraus grofse hellgelbe, vollkommen ausgebildete Krystalle ab.

Die Krystalle sind luftbeständig, lösen sich schwer in Wasser und Alkohol und bleiben bei 100° C. ganz unverändert.

Die Analyse derselben bezüglich des Platingehaltes ergab folgendes:

0,932 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz hinterliefsen nach sechsstündigem Glühen 0,2636 Grm. Platin.

Mithin enthalten 100 Theile der Substanz:

	gefunden	berechnet
Platin	28,28	28,208.

Demzufolge ist die Formel dieser Verbindung:

$$C_{12}H_{12}N_2S_2, HCl + PtCl_2.$$

Diese Verbindung enthält die Basis $C_{12}H_{12}N_2S_2$, die, da sie dem Thiosinamin homolog ist, vielleicht *Thiosinäthylamin* genannt werden kann.

Das Platindoppelsalz würde dann heifsen:

Chlorwasserstoffsaures Thiosinäthylamin-Platinchlorid.

Dieses Salz mufs bei der Atomgewichtsbestimmung immer mehrere Stunden geglüht werden, sonst ist das zurückbleibende Platin immer zu viel, da es hartnäckig den Schwefel zurückhält.

Da es mir trotz vieler Versuche nicht gelang, die Basis Thiosinäthylamin für sich krystallinisch darzustellen, so machte ich mich an die Darstellung des dem Sinamin homologen Sinäthylamins.

Zur Darstellung des Sinäthylamins mischt man Thiosinäthylamin mit frisch gefälltem reinem Bleioxydhydrat, und erhitzt so lange, bis eine filtrirte Probe mit Bleioxydhydrat unter Zusatz von Kali nicht mehr schwarz wird. Man kocht nun die erhaltene Masse zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol aus, und verdampft die erhaltenen Lösungen. Man erhält eine dunkelgelbe syrupartige Masse, die nach Monaten fast ganz krystallinisch wird. Trennt man die Mutterlauge durch Auspressen zwischen Papier von den Krystallen und löst diese in Aether, so bekommt man die Verbindung rein.

Das Sinäthylamin krystallisirt in dendritenartig angeordneten Nadeln, schmeckt sehr bitter, löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser; die Lösungen reagiren alkalisch. Es schmilzt bei 100° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei Berührung mit einem kalten Gegenstand, z. B. einem Glasstabe, rasch von der Berührungsstelle aus krystallinisch erstarrt. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich zum Theile auf, die Lösung wurde verdünnt und mit Platinchlorid versetzt. Es schieden sich rothgelbe Federchen ab, die behufs der Analyse mit Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet wurden.

Die Analyse ergab folgendes :

0,2155 Grm. Substanz gaben 0,068 Grm. Platin.

Mithin in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet
Platin	31,55	31,24.

Das *salzsaure Sinäthylamin-Platinchlorid* hat mithin die Formel :

$$C_{12}H_{10}N_2, HCl + PtCl_2.$$

Läfst man ein Gemisch aus der alkolischen Lösung des Sinäthylamins und aus der alkoholischen Lösung von Platinchlorid durch längere Zeit stehen, so erhält man dieselbe Verbindung in warzenförmigen Krystallen.

Die Lösung des Sinäthylamins giebt mit einer wässerigen Lösung von Einfach-Chlorquecksilber einen weifsen flockigen Niederschlag. Dieser wurde mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Diese Quecksilberverbindung des Sinäthylamins schmilzt im Wasserbade zu einer gelben harzartigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

1,0398 Grm. der Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 0,52 Grm. Kohlensäure, 0,171 Grm. Wasser und 0,6099 Grm. Quecksilber.

In 100 Theilen :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	13,63	13,95	72	C_{12}
Wasserstoff	1,82	1,93	10	H_{10}
Stickstoff	—	5,44	28	N_2
Chlor	—	20,57	106,2	Cl_3
Quecksilber	58,65	58,11	300	Hg_2.

Das Sinäthylamin-Quecksilberchlorid besteht mithin aus 1 Aeq. Sinäthylamin und 3 Aeq. Quecksilberchlorid, und hat die Formel : $C_{12}H_{10}N_2 + 3\,HgCl$.

Wegen Mangel an Rohmaterial zur Bereitung des Aethylamins konnte die Arbeit nicht weiter geführt werden.

Ich habe ferner versucht, die Verbindungen des Senföls mit *Methylamin*, *Propylamin* und *Amylamin* darzustellen, bekam jedoch nirgends eine krystallisirte Verbindung, sondern eine braune syrupdicke Flüssigkeit. Die Platinverbindungen dieser Senfölammoniake können aber, so viel mich die bisherigen Versuche lehrten, krystallinisch dargestellt werden.

Die Fortsetzung dieser Arbeit zu liefern, wird mir in Kurzem möglich sein, da ich jetzt gröfsere Mengen von salzsaurem *Aethylamin*, *Methylamin*, *Propylamin* und *Amylamin* darstelle.

Ueber die Mekonsäure und einige von derselben sich ableitende Verbindungen;

von *Henry Howe*,
Assistenten am Laboratorium des Dr. Anderson in Edinburgh.

(Aus Edinb. Phil. Trans., Vol. XX, part 3 mitgetheilt.)

In einer vor einiger Zeit veröffentlichten Abhandlung über die Komensäure *) erwähnte ich, dafs ich mit einer Untersuchung der Mekonsäure beschäftigt sei; die Resultate dieser Untersuchung bilden den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung.

Mein Zweck bei der Bearbeitung dieses Gegenstands war, zu untersuchen, ob analoge Verbindungen, wie die von der Komensäure sich ableitenden und von mir beschriebenen, auch von der Mekonsäure aus unter ähnlichen Umständen entstehen. Da die erstere Säure selbst sich von der letztern ableitet, so hielt ich es für möglich, dafs bei den Zersetzungen, welche die Mekonsäure in einigen Reactionen erleidet, sich Substanzen bilden können, welche unmittelbare Derivate der Komensäure seyen. Diese Bemerkung bezieht sich auf die Einwirkung der Hitze auf mekonsaures Ammoniak, und ich werde zeigen, dafs meine Erwartung eine gegründete war. Ein ähnliches Resultat ergab sich in einigen andern Fällen, wo es sich nicht voraussehen liefs.

*) Diese Annalen, LXXX, 65.

Die hier zu beschreibenden Versuche wurden in dem Laboratorium von Dr. Th. Anderson ausgeführt.

Das Behufs der Reinigung der Mekonsäure befolgte Verfahren war das von Gregory in seinen *Outlines of Chemistry* angegebene, mit der einzigen Abänderung, dafs Ammoniak an der Stelle von Kali als Lösungsmittel der rohen Säure angewendet wurde. Wie bei der Komensäure, wurde dem Ammoniak der Vorzug gegeben, weil (obgleich in beiden Fällen ein grofser Theil der Säure in den stark gefärbten Mutterlaugen bleibt, aus welchen er sich nur mit Aufwand von viel Zeit und Mühe in reinem Zustande gewinnen läfst) bei Anwendung von Ammoniak die ganze Mutterlauge unter Umständen benutzt werden konnte, wo die Unreinheit derselben den Resultaten des Versuchs keinen Eintrag that. Eine beträchtliche Ersparnifs an Material wurde so erzielt. Dieser Punkt ist von einiger Wichtigkeit, da bei dem oft wiederholten Auflösen, wie es für die Reinigung der Mekonsäure nothwendig ist, ein so grofser Verlust stattfindet, dafs man bei sorgfältig durchgeführter Arbeit selten mehr als den vierten Theil vom dem Gewicht der angewendeten rohen Säure als reine Säure erhält.

Das Verfahren besteht nun darin, die rohe Mekonsäure in heifsem Wasser unter Zusatz von ätzendem Ammoniak aufzulösen. Die rohe Säure wird aus mekonsaurem Kalk erhalten, indem man ihn dreimal hintereinander mit 20 Theilen siedenden Wassers und 3 Theilen starker Salzsäure behandelt. Die Mischung der so erhaltenen Säure mit etwa ihrem zweifachen Gewicht Wasser wird in einem Wasserbad unter stetigem Umrühren erhitzt, bis unter Zusatz von ätzendem Ammoniak vollständige Lösung eingetreten ist; das so gebildete Salz ist sehr leicht löslich in heifsem Wasser, und die Lösung gesteht bei dem Erkalten zu einer festen Masse. Die schwarze Mutterlauge wird durch starkes Auspressen entfernt, und die

zurückbleibende Salzmasse zwei- bis dreimal in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, wobei jedesmal die Mutterlauge von dem wieder krystallisirten Salze abgepreſst wird. Auf diese Weise wird ein vollkommen weiſses Salz erhalten, aus dessen Lösung in heiſsem Wasser auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure die Mekonsäure in farblosen glänzenden Blättchen ausgeschieden wird; diese braucht man nur mit kaltem Wasser etwas abzuwaschen und einmal in möglichst wenig siedendem Wasser aufzulösen, um sie bei dem Abkühlen der Lösung vollkommen rein zu erhalten. Dies ist ein anderer Vortheil bei der Anwendung von Ammoniak, denn das Kalisalz erfordert mindestens dreimaliges Behandeln mit Säure, damit alles Alkali entfernt werde.

Zweibasisches mekonsaures Ammoniak. — Das in der eben angegebenen Weise erhaltene Ammoniaksalz krystallisirt aus mäſsig verdünnten, ruhig stehenden Lösungen in Gruppen strahlenförmig geordneter, feiner seideartiger Nadeln, welche saure Reaction besitzen. Bei der folgenden Analyse wurde der Stickstoff so bestimmt, daſs Salzsäure der Lösung des Salzes zugesetzt, dann das Filtrat mit etwas Platinchlorid eingedampft, der Rückstand auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol und Aether ausgewaschen wurde; der Procentgehalt an Stickstoff wurde aus dem Gewicht des Platins berechnet, welches das ungelöst bleibende Ammoniumdoppelsalz beim Glühen hinterlieſs. Dieses Verfahren schien mir einige Male bei Ammoniaksalzen zweckmäſsiger, als das Verbrennen mit Natronkalk, und weniger leicht einem Verlust ausgesetzt; denn es ist nicht immer leicht, solche Salze mit Natron-Kalk so rasch zu mischen, daſs kein Verlust an Ammoniak eintritt.

5,170 Grains bei 100° getrocknetes Salz gaben 6,732 Grains Kohlensäure und 2,201 Grains Wasser.

5,285 Grains bei 100° getrocknetes Salz gaben 4,505 Grains metallisches Platin.

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	35,51	35,89	C_{14}	84
Wasserstoff	4,73	4,27	H_{10}	10
Sauerstoff	—	47,88	O_{14}	112
Stickstoff	12,09	11,96	N_2	28
		100,00		234.

Der gefundene Wasserstoffgehalt ist beträchtlich höher als der berechnete, aber das bei 100° getrocknete Salz ist sehr hygroscopisch. Die Zahlen führen zu der Formel :

$$HO, 2\,NH_4O, C_{14}HO_{11},$$

als den Ausdruck für die Constitution des zweifach-basischen mekonsauren Ammoniaks im getrockneten Zustand. Die Krystalle scheinen wechselnde Mengen Krystallisationswasser zu enthalten, da bei dem Trocknen verschiedener Präparate sich Gewichtsverluste ergaben, welche von 6 bis 16 pC. schwankten. Eine wässerige Lösung dieses Salzes kann ohne Veränderung gekocht werden, aber wenn das Salz lange Zeit hindurch mit einem Ueberschufs von Ammoniak im Sieden erhalten wird, so wird es zersetzt.

Einwirkung der Hitze auf mekonsaures Ammoniak.

Komenaminsäure. — Ein Theil der stark gefärbten Mutterlauge, welche bei der Reinigung der Mekonsäure erhalten worden war, wurde bei oder nahe bei dem Siedepunkt einige Stunden hindurch erhalten, wobei stets dafür gesorgt wurde, dafs Ammoniak im Ueberschufs zugegen war. Auf Zusatz von Salzsäure zu der erkalteten Flüssigkeit trat eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure ein, und bei genügendem Zusatz von Säure schied sich ein beträchtlicher Niederschlag aus. Die niedergeschlagene Substanz wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und Anwendung von reiner Thierkohle in farblosen glänzenden Blättchen er-

halten; die Analyse, ausgeführt mit noch nicht vollkommen reiner Substanz, ergab folgende Resultate :

4,335 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben 7,287 Grains Kohlensäure und 1,370 Grains Wasser.

6,295 Grains Substanz gaben bei dem Verbrennen mit Natron-Kalk 8,700 Grains Ammoniumplatinchlorid.

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	45,84	46,45	C_{12}	72
Wasserstoff	3,51	3,22	H_5	5
Sauerstoff	—	41,30	O_8	64
Stickstoff	8,67	9,03	N	14
		100,00		155.

Diese Resultate thun hinlänglich dar, dafs diese Substanz die Zusammensetzung der Komenaminsäure hat; die Eigenschaften und Reactionen der Säure liefsen mir keinen Zweifel, dafs sie mit der aus komensaurem Ammoniak unter ähnlichen Umständen entstehenden identisch ist. Was ihre Bildung betrifft, so erklärt diese sich, wenn man annimmt, dafs aus dem zweibasischen mekonsauren Ammoniak, bei Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniak, 2 Aequivalente Kohlensäure, 2 Aequivalente Wasser und 1 Aequivalent Ammoniak austreten, nach der Gleichung :

$$HO, 2\,NH_4O, C_{14}HO_{11} = C_{12}H_5NO_8 + NH_3 + 2\,HO + 2\,CO_2.$$

Es bietet sich so ein zweckmäfsiges Verfahren zur Darstellung der Komenaminsäure dar, da sehr unreine Mekonsäure dazu verwendet werden kann.

Einwirkung des Chlors auf zweibasisches mekonsaures Ammoniak.

Als ein Strom von Chlorgas durch einen Theil der gefärbten Mutterlauge dieses Salzes geleitet wurde, benahm er ihr beträchtlich an Färbung, und bald schieden sich harte körnige Krystalle an den Wandungen des Gefäfses aus.

Diese wurden gesammelt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt; sie waren nicht sehr leicht löslich, und bei dem Erkalten der Lösung schied sich die Substanz in harten Krystallen aus, welche unter dem Mikroscop sich als aus dicken, von einem Mittelpunkt strahlenförmig ausgehenden Nadeln bestehend ergaben. Diese Substanz enthielt kein Chlor, und erwies sich als ein Ammoniaksalz der Mekonsäure mit 1 Aequivalent alkalischer Basis. Es ist mir nicht bekannt, dafs dieses Salz schon früher erhalten wurde, und ich theile defshalb die Analyse desselben mit.

4,708 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben 6,659 Grains Kohlensäure und 1,305 Grains Wasser.

4,052 Grains solcher Substanz gaben bei Behandlung mit Salzsäure u. s. w. 1,780 Grains Platin.

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	38,57	38,70	C_{14}	84
Wasserstoff	3,55	3,22	H_7	7
Sauerstoff	—	51,63	O_{14}	112
Stickstoff	6,21	6,45	N	14
		100,00		217,

wonach die Formel des bei 100° getrockneten einbasischen mekonsauren Ammoniaks ist :

$$2\,HO,\,NH_4O,\,C_{14}HO_{11}.$$

Das krystallisirte Salz enthält noch 2 Aequivalente Wasser.

9,535 Grains verloren bei 100° 0,735 Grains Wasser, entsprechend 7,70 pC.; 7,65 ist die der Formel

$$2\,HO,\,NH_4O,\,C_{14}HO_{11} + 2\,aq.$$

entsprechende Zahl.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes schied sich bei dem Concentriren derselben eine weitere Menge desselben ab. Bei fortgesetztem Abdampfen wurden einige Krystalle von anderem Aussehen erhalten; als diese getrennt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurden, zeigten sie sich in der

Form langer quadratisch-prismatischer Nadeln. Nach ihrem Aussehen und einigen wenigen Reactionen ergaben sie sich als Chlorkomensäure. Eine Chlorbestimmung ist, wie ich glaube, hinreichend um darzuthun, dafs die Krystalle wirklich aus Chlorkomensäure bestanden.

3,315 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Kalk 2,505 Grains Chlorsilber, entsprechend 18,69 pC. Chlor. Diese Zahl stimmt nahe mit 18,63, dem Procentgehalt an Chlor, welcher sich aus der Formel der trockenen Chlorkomensäure

$$2\,HO,\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O_8$$

ableitet.

In den letzten Mutterlaugen von diesem Verfahren findet sich Oxalsäure.

Einwirkung des Broms auf Mekonsäure.

Bromkomensäure; Kohlensäure. — Ich zweifelte nicht daran, dafs die Einwirkung des Broms auf mekonsaures Ammoniak der des Chlors ganz entsprechend sei, aber ich dachte, dafs sich bei Anwendung der Säure selbst rascher ergeben werde, ob sich ein Substitutionsproduct bilde, oder ob das Molekul der Säure unter diesen Umständen sich zu Kohlensäure und einem Substitutionsproduct der Komensäure spalte. Es wurde defshalb gepulverte Mekonsäure mit Bromwasser übergossen; lebhaftes Aufbrausen trat ein, welches als von Kohlensäureentwicklung herrührend nachgewiesen wurde, und vollständige Auflösung hatte alsdann statt. Nachdem die Flüssigkeit ziemlich lange ruhig gestanden hatte, schieden sich einige lange prismatische Krystalle von grofser Schönheit ab; mehr von diesem Product wurde durch mäfsiges Abdampfen erhalten. Umkrystallisiren aus heifsem Wasser ergab Gruppen glänzender quadratisch-prismatischer Krystalle. 6,787

Grains derselben, bei 100° getrocknet, gaben, mit Kalk verbrannt, 5,480 Grains Bromsilber, entsprechend 34,36 pC. Brom. 34,04 pC. ist der Gehalt an Brom, welcher sich aus der Formel der trockenen Bromkomensäure

$$2\,HO,\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H^{2}\\Br\end{matrix}\right\}O_{8}$$

berechnet.

Das Vorsichgehen der Reaction ergiebt sich aus der Gleichung :

$$C_{14}H_4O_{14} + 2\,Br = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Br\end{matrix}\right\}O_{10} + HBr + 2\,CO_2.$$

Krystalle von Oxalsäure wurden erhalten, als die ursprünglichen Mutterlaugen auf ein kleines Volum eingedampft wurden.

Aetherarten der Mekonsäure.

Wird absoluter Alkohol zu Mekonsäure gesetzt und die Mischung umgerührt, so tritt theilweise Lösung ein, die von einer beträchtlichen, bis zu 6 bis 7° C. betragenden Temperaturerniedrigung begleitet ist; bei mäfsiger Erwärmung tritt vollständige Lösung ein. Wird ein Strom von salzsaurem Gas hindurchgeleitet, so tritt der hierbei gewöhnliche Erfolg ein, nämlich Bildung einer ätherartigen Verbindung; in diesem Falle jedoch bildet sich mehr als Eine solche Verbindung, und das Mengenverhältnifs der so entstehenden einzelnen Substanzen hängt ab von der Menge des salzsauren Gases und der Stärke des angewendeten Alkohols; ich sage von der Stärke des angewendeten Alkohols, weil rectificirter Weingeist schon Aetherbildung hervorbringt und auch von mir angewendet wurde, ich ihn aber nachtheilig fand, sofern ich bei Anwendung desselben die Bildung einer unkrystallinischen Verbindung beobachtete, welche die Reinigung der anderen Substanzen sehr erschwerte. Der reichliche, volle 25 pC. betragende Gehalt der Mekonsäure an Krystallwasser bewirkt schon

die Verdünnung des Alkohols, und ich trocknete manchmal die Säure bei 100°, ehe ich sie anwendete, und fand dies zweckmäßig, wenn ich mit rectificirtem Weingeist arbeitete.

Die von mir beobachteten Resultate mögen hier kurz angegeben werden, als Einleitung zu der Beschreibung der einzelnen Producte. Wenn ein Strom trockenen salzsauren Gases durch eine alkoholische Lösung von Mekonsäure geleitet wird, bis diese stark raucht, und die Flüssigkeit wird dann zum Abkühlen bei Seite gestellt, so zeigt sich darin — je nach den oben angegebenen Umständen in kürzerer oder längerer Zeit — ein aus federförmigen Krystallen bestehender Niederschlag. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit setzt, falls absoluter Alkohol angewendet worden war, weiter keinen Niederschlag ab; aber wenn rectificirter Weingeist angewendet worden war, so zeigt sich nach einiger Zeit eine andere, weniger krystallinische Substanz. Dampft man die Flüssigkeit, welche weiter keinen Niederschlag mehr absetzt, zu vollständiger Trockene ein, so bleibt ein Rückstand, welcher hauptsächlich aus einer unter siedendem Wasser schmelzenden Substanz besteht; neben dieser findet sich, je nach den angeführten Umständen, mehr oder weniger von andern Substanzen.

Aethermekonsäure.

Der zuerst sich bildende Niederschlag ist, wie ich fand, eine so nahezu reine und gleichförmige Substanz, daſs einmaliges Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser, nach etwas Waschen, hinreichend war, dieselbe ganz rein zu erhalten; sie zeigte sich dann sehr deutlich krystallinisch, in Form glänzender kleiner Nadeln. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 5,500 Grains lufttrockener Substanz gaben 9,558 Kohlensäure und 1,860 Wasser.

II. 5,110 Grains im leeren Raume getrockneter Substanz gaben 8,830 Kohlensäure und 1,685 Wasser.

	gefunden		berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	47,39	47,12	47,36	C_{18}	108
Wasserstoff	3,75	3,66	3,50	H_8	8
Sauerstoff	—	—	49,14	O_{14}	112
			100,00		228.

Hiernach ist die Substanz offenbar eine saure Aetherart, analog der Aetherphosphorsäure, in welcher 1 Aequivalent Wasser einer dreibasischen Säure durch 1 Aequivalent Aether ersetzt ist; die rationelle Formel ist somit :

$$2\,HO,\ C_4H_5O,\ C_{14}HO_{11},$$

nach welcher Formel die Säure zweibasisch ist, was, wie ich sogleich zeigen werde, wirklich der Fall ist. Ich schlage vor, die Säure Aethermekonsäure *(ethylomeconic acid)* zu nennen, welchem Namen ich den Vorzug gebe vor Mekonweinsäure *(meconovinic acid)*, da er einen der Bestandtheile besser hervorhebt und die Vergleichung mit einer anderen unten zu beschreibenden sauren Aetherart erleichtert, welche ich nicht wohl anders als Diäthermekonsäure *(biethylomeconic acid)* nennen kann, da sie in der That 2 Aequivalente Aether enthält.

Reine Aethermekonsäure krystallisirt aus der Lösung in siedendem Wasser in glänzenden kleinen Krystallen, welche vergröfsert sich als quadratisch-prismatische Nadeln zu erkennen geben. Sie löst sich sehr leicht in dieser Flüssigkeit, auch in Aether und in gewöhnlichem Weingeist in der Wärme, weniger in absolutem Alkohol. Sie scheidet sich aus der concentrirten Lösung in einer dieser drei Flüssigkeiten in sternförmigen Krystallen aus, und bei freiwilligem Verdunsten in langen Nadeln. Sie ist wasserfrei und ihre Krystalle verlieren weder im leeren Raume noch bei 100° an Gewicht. Sie schmilzt bei etwa 158 bis 159° C. zu einer durchsichtigen gelblichen Flüssigkeit, wobei sich ein aus stark glänzenden rhombischen Krystallen bestehendes Sublimat bildet.

Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und bringt Eiweifs rasch zum Gerinnen. Sie bringt mit Eisenoxydsalzen eine tief-rothe Färbung hervor. Sie zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen.

Sie ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die sauren leicht krystallisirbar sind; ihre Salze sind sehr beständig und die Säure kann aus ihnen durch Zersetzung mittelst einer stärkeren Säure wieder erhalten werden.

Saurer äthermekonsaurer Baryt. — Wenn kohlensaurer Baryt allmälig in kleinen Portionen zu Wasser gesetzt wird, welches feste Aethermekonsäure bedeckt, so tritt lebhaftes Aufbrausen ein und die Säure verschwindet schnell; zu gleicher Zeit bildet sich eine geringe Menge eines unlöslichen gelben Salzes. Wird die Flüssigkeit sogleich nach Aufhören des Aufbrausens filtrirt, das Gefäfs unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht und die Luft ausgepumpt, so scheidet sich eine beträchtliche Menge von kohlensaurem Baryt aus, welcher durch die jetzt entweichende Kohlensäure in Lösung gehalten war. Durch ein zweites Filtriren wird eine klare gelbliche Flüssigkeit erhalten, welche bei dem Abdampfen im leeren Raume oder bei gelinder Wärme deutliche glänzende rhombische Krystalle von gelber Farbe giebt. Ein auf diese Art dargestelltes Präparat gab folgende Resultate :

5,053 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben 6,708 Kohlensäure und 1,198 Wasser.

5,455 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben bei dem Glühen mit Schwefelsäure 2,175 schwefelsauren Baryt.

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	36,20	36,53	C_{18}	108
Wasserstoff	2,63	2,36	H_7	7
Sauerstoff	—	35,19	O_{13}	104
Baryt	26,17	25,92	BaO	76,64
		100,00		295,64.

Hiernach ist die Formel des getrockneten äthermekonsauren Baryts :

$$BaO, HO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11}.$$

Die Krystalle enthalten Wasser, welches sie bei dem Trocknen verlieren, aber ich bestimmte die Menge desselben nicht.

Saures äthermekonsaures Silberoxyd. — Ich erhielt dieses Salz durch Zusatz einer wässerigen Lösung des vorhergehenden Salzes zu salpetersaurem Silberoxyd; es bildete sich sogleich ein Niederschlag, welcher gewaschen und in siedendem Wasser wieder aufgelöst sich bei dem Erkalten der Flüssigkeit in Gruppen kleiner, weifser und glänzender, sternförmiger Krystalle ausschied. Dieses Salz ist von bemerkenswerther Beständigkeit, sofern es anscheinend vollkommen unverändert bleibt, wenn es auch lange Zeit hindurch zu Sommerzeit dem diffusen Tageslicht ausgesetzt ist. Es gab bei der Analyse folgende Resultate :

5,310 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben 6,215 Kohlensäure und 1,053 Wasser.

4,595 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben bei dem Glühen 1,468 Silber.

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	31,92	32,22	C_{18}	108
Wasserstoff	2,20	2,08	H_7	7
Sauerstoff	—	33,45	O_{14}	112
Silber	31,94	32,25	Ag	108,1
		100,00		335,1.

Diese Resultate führen zu der Formel :

$$AgO, HO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$$

für das getrocknete Salz; das krystallisirte enthält noch 2 Aequivalente Wasser.

10,40 Grains verloren bei 100° 0,545 Wasser, entsprechend 5,24 pC. 5,08 pC. berechnen sich nach der Formel:

$$AgO,\ HO,\ C_{18}H_9O_{12} + 2\ aq.$$

Eine wässerige Lösung von saurem äthermekonsaurem Baryt giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelblich-weifsen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen blafsgrünen, und mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag; dieser letztere ist leicht löslich in einem Ueberschufs des Eisensalzes und bildet damit eine dunkelrothe Flüssigkeit.

Neutrale Salze der Aethermekonsäure. — Es ist mir nicht gelungen, diese Salze in ganz reinem Zustande zu erhalten, obgleich ich dies mit mehreren versucht habe. Einmal erhielt ich, indem ich Aethermekonsäure bei 100° so genau als möglich mit kohlensaurem Baryt sättigte und dann die Flüssigkeit filtrirte, ein bei dem Erkalten sich in kleinen kurzen gelben Nadeln ausscheidendes Salz. 3,442 Grains desselben, bei 100° getrocknet, gaben 2,197 schwefelsauren Baryt, entsprechend 41,89 pC. Baryt. 42,19 pC. berechnen sich nach der Formel:

$$2\ BaO,\ C_4H_5O,\ C_{14}HO_{11}.$$

Obgleich dieses Resultat ein befriedigendes ist, gelang es mir doch bei der Wiederholung des Versuchs nicht, eine zu seiner Bestätigung hinreichend nahe übereinstimmende Zahl zu erhalten. Die Resultate, welche ich durch Erhitzen von Aethermekonsäure mit überschüssigem kohlensaurem Baryt erhielt, schwankten von 42 bis 44,5 pC. Baryt, woraus sich folgern läfst, dafs die Säure aufser den sauren und den neutralen Salzen auch noch basische Salze bildet. Die andern alkalischen Erden zeigten ein ähnliches Verhalten zu der Säure, und wenn diese mit überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd erhitzt wird, bleibt sie fast gänzlich ungelöst, in Form einer basischen Verbindung.

Wird Aethermekonsäure mit einem Ueberschufs von kaustischem Kali oder Natron erhitzt, so werden mekonsaure Salze

dieser Basen gebildet. Durch einen Ueberschufs von kaustischem Ammoniak wird sie rasch zersetzt.

Mekonamidsäure.

Wird Aethermekonsäure in warmem Wasser oder Alkohol gelöst, und ein Ueberschufs von starker wässeriger oder alkoholischer Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit tief gelb und wird bald angefüllt mit einer gelben, halb-gallertartigen Substanz, welche nach dem Waschen mit verdünntem Weingeist an der Luft zu einer amorphen Masse eintrocknet, die sich mit einiger Schwierigkeit zu einem schön-gelben Pulver pulvern läfst. Diese Substanz riecht, in heifsem Wasser gelöst, nach Ammoniak, und die Flüssigkeit giebt mit Lösungen fixer Alkalien hinreichende Beweise dafür, dafs sie Ammoniak als Base in sich enthält. Ich war zuerst der Ansicht, hier das neutrale Salz einer Aminsäure zu haben, welche der Aethermekonsäure entspreche, und aus ihr in der für die Einwirkung des Ammoniaks für solche Fälle characteristischen Weise gebildet sey, indem dabei 1 Aequivalent Ammoniak die Stelle von 1 Aequivalent Alkohol vertritt. Bei der Analyse fand ich indefs, dafs dies nicht der Fall sey, und die Substanz scheint mir das Resultat einer complicirten und meines Wissens ohne Analogie dastehenden Zersetzungsweise zu seyn. Wird der Lösung der Substanz in heifsem Wasser etwas Salzsäure zugesetzt, so erhält man einen weifsen Niederschlag, welchen ich für die Säure jener salzartigen Verbindung halte. Ich will zuerst die Analyse desselben und die daraus abgeleitete Formel mittheilen, um die einzige Anschauungsweise, die ich mir über die Constitution der beiden Substanzen bilden kann, klarer zu machen. Die folgenden Analysen wurden angestellt mit Proben von verschiedenen Darstellungen; die Säure war aus siedendem Wasser umkrystallisirt, und erschien dann als eine weifse krystallinische Kruste oder Rinde.

I. 5,972 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben 8,700 Kohlensäure und 1,775 Wasser.
5,623 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben mit Natron-Kalk verbrannt 7,020 Ammoniumplatinchlorid.

II. 5,884 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben 8,555 Kohlensäure und 1,760 Wasser.
5,655 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben mit Natron-Kalk verbrannt 7,250 Ammoniumplatinchlorid.

III. 5,205 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben 7,540 Kohlensäure und 1,530 Wasser.

IV. 7,925 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben mit Natron-Kalk verbrannt 9,728 Ammoniumplatinchlorid.

	gefunden					berechnet		
	I.	II.	III.	IV.	Mittel			
Kohlenstoff	39,73	39,65	39,50	—	39,62	39,84	C_{84}	504
Wasserstoff	3,30	3,32	3,26	—	3,29	3,08	H_{39}	39
Sauerstoff	—	—	—	—	—	49,34	O_{78}	624
Stickstoff	7,84	8,05	—	7,70	7,86	7,74	N_7	98
						100,00		1265.

Auf den ersten Blick erscheint die in vorstehender Berechnung angedeutete atomistische Zusammensetzung sehr complicirt, aber nach dem folgenden Schema ergiebt sich die Ableitung derselben mindestens als möglich. 7 Aequivalente Ammoniak wirken ein auf 6 Aequivalente der sauren Aetherart :

6 Aeq. Aethermekonsäure $C_{18}H_8O_{14}$ = $C_{108}H_{48}O_{84}$

\+ 7 „ Ammoniak . . . . . H_{21} N_7

$C_{108}H_{69}O_{84}N_7$

— 6 „ Alkohol . . . . . C_{24} $H_{36}O_{12}$

C_{84} $H_{33}O_{72}N_7$

\+ 6 „ Wasser . . . . . H_6 O_6

C_{84} $H_{39}O_{78}N_7$.

Betrachten wir dieses als die Ableitung der Säure ausdrückend und die 6 Aequivalente Wasser als Krystallisationswasser, das bei 100° zurückgehalten wird, so ist die Säure selbst

$C_{84}H_{33}N_7O_{72}$;

bei Betrachtung dieser Formel ergiebt sich, dafs sie die Elemente von 6 Aequivalenten normaler Mekonaminsäure, welche der Aethermekonsäure entspricht, + 1 Aequivalent Ammoniak in sich enthält.

$$C_{84}H_{33}N_7O_{72} = 6\ (2\ HO,\ NH_2,\ C_{14}HO_{10}) + 2\ NH_3.$$

Eine Vergleichung der procentischen Zusammensetzung, wie sie der normalen Mekonaminsäure entspricht, und der wirklich erhaltenen mag hier folgen, um zu zeigen, wie weit beide von einander abweichen.

	Mittel der Versuche	Berechnung für die Mekonaminsäure		
Kohlenstoff	39,62	42,21	C_{14}	84
Wasserstoff	3,29	2,51	H_5	5
Sauerstoff	—	48,25	O_{12}	96
Stickstoff	7,86	7,03	N	14
		100,00		199.

Dafs indefs die fragliche Säure wirklich eine von der Mekonsäure sich ableitende Amidverbindung ist, mag aus der Thatsache geschlossen werden, dafs bei dem Erhitzen derselben mit Kalilösung Ammoniak in Menge entwickelt wird, und dafs die Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag giebt, der als saures mekonsaures Kali kenntlich ist und bei wiederholter Behandlung in derselben Weise die characteristischen Blättchen von Mekonsäure giebt. Dieses ist das Verhalten einer Amidsäure.

Die Assimilirung des Einen Aequivalents Ammoniak zu den 6 Aequivalenten Mekonaminsäure scheint — sollte dies in der That die Constitution der fraglichen Säure seyn — die Basicität des complexen Atoms sehr vermindert zu haben, oder aber das gelbe Salz ist nicht das neutrale. Da die Mekonaminsäure zweibasisch ist, sollten 6 Aequivalente derselben zur Bildung eines neutralen Salzes sich mit 12 Aequivalenten Ammoniak verbinden, aber beträchtlich weniger ist davon in dem gelben Ammoniaksalze enthalten, wie sich aus den folgenden Analysen

ergiebt, die mit Substanzen von verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurden.

I. 6,277 Grains einen Tag lang bei 100° getrockneter Substanz gaben 8,395 Kohlensäure und 2,60 Wasser.

II. 6,150 Grains im leeren Raum getrockneter Substanz gaben 8,205 Kohlensäure und 2,750 Wasser.
5,751 im leeren Raum getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natron-Kalk 14,650 Ammoniumplatinchlorid.

III. 4,912 Grains im leeren Raume getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natron-Kalk 12,580 Ammoniumplatinchlorid.

IV. 4,925 Grains im leeren Raume getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natron-Kalk 12,445 Ammoniumplatinchlorid *).

	Gefunden				Berechnet		
	I.	II.	III.	IV.			
Kohlenstoff	36,47	36,38	—	—	36,23	C_{54}	504
Wasserstoff	4,60	4,96	—	—	4,52	H_{63}	63
Sauerstoff	—	—	—	—	43,01	O_{75}	600
Stickstoff	—	15,99	16,08	15,86	16,24	N_{10}	224
					100,00		1391.

Betrachtet man diese Substanz als ein Ammoniaksalz der im Vorhergehenden besprochenen Säure, so ist ihre Constitution

$$9\,NH_4O,\ C_{54}H_{24}N_2O_{66} + 3\ aq.$$

Und die Säure selbst wäre mit Rücksicht auf den Gehalt an basischem Wasser, wie er aus der Formel des vorhergehenden Salzes sich ergiebt:

$$9\,HO,\ C_{54}H_{24}N_2O_{63} + 6\ aq.$$

Ich versuchte, den Gehalt an Stickstoff, welcher in dem gelben Salze in Form von Ammoniak enthalten ist, direct zu bestimmen, zweifelte aber bei näherer Ueberlegung am Erfolg,

*) Diese Analyse verdanke ich meinem Freunde Herrn Rowney. Er analysirte die Substanz mit Zucker gemengt.

weil die einzige mir zur Verfügung stehende Methode die war, das Salz mittelst Salzsäure zu zersetzen und die von der ausgefällten Mekonamidsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Platinchlorid abzudampfen. Ich sah ein, dafs ich unvermeidlich einen Ueberschufs erhalten müsse, wenn sich diese Säure so verhält, wie sich Amidsäuren in concentrirten sauren Flüssigkeiten verhalten, wo sie nämlich die ursprüngliche Säure und Ammoniak regeneriren. Doch machte ich den Versuch, und das niedrigste von mir erhaltene Resultat waren 10,4 pC. Stickstoff; 9,08 entsprechen 9 Aequivalenten Stickstoff. Ich versuchte auch andere Salze durch Fällung von Lösungen mittelst des Ammoniaksalzes zu erhalten, aber die Resultate waren unbefriedigend und wechselnd. Das Silbersalz, ein gelber gelatinöser Niederschlag, trocknete zu einer schwarzen Masse ein; und die Barytverbindung, ein gelber amorpher, in siedendem Wasser unlöslicher Niederschlag, gab bei der Analyse wechselnde Zahlen.

Ich habe hinsichtlich der Beschreibung der Säure nur weniges dem bereits angeführten zuzusetzen. Aus der gelben Verbindung durch Säuren niedergeschlagen ist sie ein weifses Pulver; aus concentrirter Lösung in heifsem Wasser sich abscheidend stellt sie eine krystallinische Kruste dar.

Das gelbe Salz hat ein eigenthümliches Ansehen. Es zeigt selbst unter dem Mikroscop nicht die geringste krystallinische Structur, sondern besteht aus runden durchsichtigen Körnern; scheidet es sich langsam aus verdünnten Flüssigkeiten ab, so haben die Körner das Ansehen von kleinen gelben Bläschen oder Luftblasen. Es ist leicht löslich in heifsem Wasser, unter Entwicklung eines deutlichen Geruchs nach Ammoniak; es löst sich nur wenig in heifsem, gar nicht in kaltem Alkohol. Im trockenen Zustande auf 100° erhitzt, verliert es allmälig Ammoniak; bei einer höheren Temperatur schwärzt es sich und schmilzt es.

Ich habe für die Säure dieses Salzes die Bezeichnung Mekonamidsäure gewählt, als den einfachsten Ausdruck ihrer Bestandtheile, aber ohne irgend eine Beziehung auf ihre Molecularconstitution.

Gepaarter saurer Aether der Mekonsäure.

Die Substanz, welche ich oben beschrieb als gewöhnlich sich dann bildend, wenn zur Darstellung der Aetherarten der Mekonsäure rectificirter Weingeist angewendet wird, scheidet sich gewöhnlich ab, wenn das erste Product von Aethermekonsäure abfiltrirt ist. Ich beobachtete diese Substanz manchmal auch als aus der Mutterlauge sich niederschlagend, aus welcher die erste Ausscheidung auskrystallisirt war, und auch im Verlaufe der Reinigung des Rückstands, welcher bei dem Abdampfen der ursprünglichen sauren Mutterlauge blieb. Ihr stetiges Vorkommen veranlafste mich zu untersuchen, ob sie eine Substanz von bestimmter Zusammensetzung sey; ich löste defshalb wiederum einiges davon zwei- bis dreimal in heifsem Wasser, in welchem sie ungemein leicht löslich ist, und erhielt bei dem Erkalten der Flüssigkeit ein weifses amorphes Pulver. Ich wähle hier die Analysen zweier Präparate, die auf diese Art erhalten wurden:

I. 4,660 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben 7,655 Kohlensäure und 1,311 Wasser.

II. 5,335 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben 8,712 Kohlensäure und 1,315 Wasser.

	gefunden		berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	44,80	44,53	44,85	C_{32}	192
Wasserstoff	3,12	2,73	2,80	H_{12}	12
Sauerstoff	—	—	52,35	O_{28}	224
			100,00		428.

Ich glaube, dafs die Uebereinstimmung der obigen Zahlen mit den durch die Formel geforderten hier in verschiedenen Darstellungen gereinigter Substanz zu grofs ist, als dafs sie zufällig seyn könnte, und dafs die fragliche Substanz eine bestimmte Verbindung ist. Die gegebene Formel enthält die Elemente von 1 Aequivalent Mekonsäure und 1 Aequivalent Aethermekonsäure :

$$C_{32}H_{18}O_{28} = 3\,HO,\ C_{14}HO_{11} + 2\,HO,\ C_4H_5O,\ C_{14}HO_{11}.$$

Eine Substanz von dieser Zusammensetzung kann als sehr leicht möglicher Weise vorkommend gedacht werden, wenn die angewendete Menge von salzsaurem Gas unzureichend war, alles Wasser aus der Mekonsäure wegzubringen, oder wenn die Einwirkung desselben in dieser Beziehung durch das bereits in der Flüssigkeit enthaltene Wasser geschwächt wurde.

Dafs die fragliche Substanz nicht lediglich ein zufälliges Gemenge ist, läfst sich aus der Einwirkung von Ammoniak schliefsen. Wird ihre warme wässerige Lösung mit starker Ammoniakflüssigkeit übersättigt, so wird die Flüssigkeit gelb, aber nichts von dem gelben Salz der Amidsäure wird abgeschieden, wie man im Falle eines Gemenges, welches Aethermekonsäure enthält, erwarten könnte. Wird jedoch zu einer concentrirten ammoniakalischen wässerigen Lösung starker Weingeist zugesetzt, so zeigt sich eine Ausscheidung in Form kleiner strahlenförmiger, gelber, seideartiger Büschel; und wenn eine solche Lösung bei 100° zur Trockene eingedampft wird, bleibt ein krystallinischer Rückstand, von welchem sich ein Theil nur äufserst wenig in siedendem Wasser auflöst; der löslichere Theil giebt mit Salzsäure einen nadelförmig krystallinischen Niederschlag. Ich habe die Veränderungen, welche diese wenigen Experimente anzudeuten scheinen, nicht weiter verfolgt, denn es stand mir nur wenig Material zu

Gebote und es liefs sich nicht schnell und in genügender Reinheit erhalten.

Ich habe diese Substanz Mekonäthermekonsäure genannt, da diese Bezeichnung sehr deutlich die Constitution angiebt, wie sie sich aus der Analyse ableitet und durch die oben gegebene Formel ausgedrückt ist. Ich hätte gern über die Constitution mir durch Bestimmung der Sättigungscapacität Gewifsheit verschafft, konnte dies jedoch nicht ausführen, da es mir unmöglich war, Salze dieser Säure zu erhalten. Wird dieselbe mit Basen behandelt, so zersetzen sich die gebildeten Salze zu mekonsauren mit gröfserer Leichtigkeit, als dies bei denen der Aethermekonsäure der Fall ist.

Aetherverbindung der Mekonsäure, welche zwei Aequivalente Aether enthält.

Diäthermekonsäure. — Diese Substanz findet sich in beträchtlicher Menge in den sauren Mutterlaugen, aus welchen sich die im Vorhergehenden beschriebenen Körper abgeschieden haben, namentlich wenn absoluter Alkohol angewendet worden war. Sie bleibt, wenn die Flüssigkeit bei 100° eingedampft wird, so lange sich saure Dämpfe entwickeln, als ein dickes Oel oder eine zähe Masse zurück, die bei dem Erkalten krystallinisch fest wird. Sie kann durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden, wobei die im Vorhergehenden besprochenen Körper entfernt werden, welche fast stets in kleiner Menge in dem Abdampfrückstand noch enthalten sind. Sie wird so in farblosen abgeplatteten Prismen erhalten, deren Analyse folgende Resultate ergab :

I. 4,745 Grains im leeren Raume getrockneter Substanz gaben 8,932 Kohlensäure und 2,055 Wasser.

II. 4,865 Grains im leeren Raume getrockneter Substanz gaben 9,160 Kohlensäure und 2,120 Wasser.

	gefunden		berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	51,33	51,35	51,56	C_{22}	132
Wasserstoff	4,81	4,84	4,68	H_{12}	12
Sauerstoff	—	—	43,76	O_{14}	112
			100,00		256.

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$HO, 2\,C_4H_5O, C_{14}HO_{11}.$$

Da es mir so weit geglückt war, 1 und 2 Aequivalente Wasser des basischen Wassers in der Mekonsäure durch entsprechende Mengen von Aether zu ersetzen, so hoffte ich, auch noch weiter gehen und einen neutralen Aether darstellen zu können. Zu diesem Ende destillirte ich Mekonsäure mit absolutem Alkohol und starker Schwefelsäure. Bei mäfsigem Erhitzen wurde ein ruhiges Sieden eingeleitet und unterhalten. Das Destillat bestand aus Alkohol und aus Aether, und der Inhalt der Retorte nahm allmälig Syrup-Consistenz an. In diesem Zeitpunkt wurde er in eine verhältnifsmäfsig grofse Menge kalten Wassers gegossen; in kurzer Zeit bildete sich ein krystallinischer Niederschlag von zarter rosenrother Farbe, dessen Menge allmälig zunahm. Bei dem Umkrystallisiren aus Wasser wurde die Substanz in farblosen abgeplatteten Prismen erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergaben :

4,860 Grains bei 100° getrockneter Substanz gaben 9,128 Kohlensäure und 2,135 Wasser; in Procenten :

Kohlenstoff 51,22

Wasserstoff 4,88,

wonach diese Substanz mit der zunächst vorhergehenden identisch ist. Dieses Verfahren eignet sich offenbar gut dazu, schnell die reine Aetherverbindung zu erhalten. Ich will noch bemerken, dafs mir ihre Darstellung auf diese Weise nicht gelang, wenn ich rectificirten Weingeist an der Stelle von absolutem Alkohol anwendete.

Diäthermekonsäure, in dem reinen Zustand wie sie aus Wasser krystallisirt, zeigt sich in der Form von langen abgeplatteten farblosen Prismen; sie schmilzt unter siedendem Wasser, ehe sie sich darin auflöst. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol. In trockenem Zustande schmilzt sie bei etwa 110° zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit.

Ihre wässerige Lösung coagulirt Eiweifs rasch, reagirt sauer und zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen. Es ertheilt Eisenoxydsalzen eine rothe Färbung.

Wie die obige Formel andeutet, ist sie eine einbasische Säure; ich theile noch die Analyse von zwei Salzen mit, welche dies thatsächlich beweisen.

Wird die Diäthermekonsäure der Einwirkung von Ammoniak in der Kälte unterworfen, so tritt keine Zersetzung ein; die beiden Substanzen verbinden sich einfach mit einander.

Diäthermekonsaures Ammoniak. — Eine Portion Aethersäure wurde in starkem, nahezu absolutem Alkohol gelöst und trockenes Ammoniakgas in die Flüssigkeit geleitet; das Ganze wurde bald zu einer fast festen gelben Masse. Als diese durch Auspressen von der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit befreit war, zeigte es sich, dafs sie aus heifsem Weingeist in Büscheln von strahligen seidenartigen gelben Nadeln krystallisirte. Bei der Analyse ergab sich Folgendes:

5,140 im leeren Raume getrockneter Substanz gaben 9,055 Kohlensäure und 2,610 Wasser.

5,825 Grains im leeren Raume getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natron-Kalk 5,065 Ammoniumplatinchlorid.

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	48,04	48,35	C_{22}	132
Wasserstoff	5,64	5,49	H_{15}	15
Sauerstoff	—	41,04	O_{14}	112
Stickstoff	5,46	5,12	N	14
		100,00		273.

Die Zusammensetzung entspricht offenbar der Formel

$$NH_4O,\ 2\ C_4H_5O,\ C_{11}HO_{11};$$

das Salz krystallisirt ohne Wasser.

Diäthermekonsaures Ammoniak löst sich leicht in kaltem Wasser zu gelber Flüssigkeit; Säuren fällen aus der Lösung die unveränderte Aethersäure. Die wässerige Lösung giebt folgende Reactionen: mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben gelatinösen Niederschlag, der in siedendem Wasser unlöslich ist und anscheinend bei der Temperaturerhöhung nicht verändert wird; mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grünen gelatinösen Niederschlag; mit essigsaurem Bleioxyd einen schweren gelblich-weifsen, und mit schwefels. Magnesia einen krystallinischen Niederschlag; mit den Chlorverbindungen von Barium, Strontium und Calcium giebt sie blafsgelbe, halbgallertartige Niederschläge, die in siedendem Wasser unlöslich sind, aber sich in einem Ueberschufs der Erdsalze leicht lösen. Für das Barytsalz wurde eine Bestimmung des Gehalts an Basis gemacht.

5,533 Grains bei 100° getrocknetes Barytsalz gaben 1,985 schwefelsauren Baryt.

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	—	40,78	C_{22}	132
Wasserstoff	—	3,39	H_{11}	11
Sauerstoff	—	32,15	O_{13}	104
Baryt	23,54	23,68	BaO	76,64
		100,00		323,64.

Dies giebt die Formel des diäthermekonsauren Baryts:

$$BaO,\ 2\ C_4H_5O,\ C_{14}HO_{11}.$$

Ich glaube, nach einem nur in kleinem Mafsstab angestellten Versuche, dafs die Diäthermekonsäure mit Ammoniak erhitzt Veränderung erleidet; das Resultat ist vermuthlich eine Amidsäure. Mangel an Material hat mich indessen bis

jetzt verhindert, zu einer befriedigenden Schlufsfolgerung in dieser Beziehung zu gelangen.

Ich gebe schliefslich noch eine Zusammenstellung der in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen.

Salze und Zersetzungsproducte der Mekonsäure.

Zweibasisches mekons. Ammoniak, bei 100° getrocknet	$HO, 2\,NH_4O, C_{14}HO_{11}$
Einbasisches „ „ „ „ „	$2\,HO, NH_4O, C_{14}HO_{11}$
„ „ „ „ „ krystallisirt	$2\,HO, NH_4O, C_{14}HO_{11} + 2$ aq.
Aethermekonsäure	$2\,HO, C_4H_5O\ C_{14}HO_{11}$
Saurer äthermekons. Baryt, bei 100° getrocknet	$BaO, HO, C_4H_5O\ C_{14}HO_{11}$
Saures äthermekons. Silberoxyd bei 100° getrocknet	$AgO, HO, C_4H_5O\ C_{14}HO_{11}$
„ „ „ krystallisirt	$AgO, HO, C_4H_5O\ C_{14}HO_{11} + 2$ aq.
Neutraler äthermekons. Baryt, bei 100° getrocknet	$2\,BaO, C_4H_5O\ C_{14}HO_{11}$
Mekonamidsäure . . . . „ „ „	$9\,HO, C_{84}H_{24}N_7O_{63} + 6$ aq.
Mekonamids. Ammoniak, im leeren Raum getrocknet	$9\,NH_4O, C_{84}H_{24}N_7O_{63} + 3$ aq.
Mekonäthermekonsäure, bei 100° getrocknet	$3\,HO, C_{14}HO_{11} + 2\,HO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$
Diäthermekonsäure „ „ „	$HO, 2\,C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$
Diäthermekons. Ammoniak, krystallisirt	$NH_4O, 2\,C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$
Diäthermekons. Baryt, bei 100° getrocknet	$BaO, 2\,C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$.

Zersetzungsproducte.

Komenaminsäure	$HO, C_{12}H_4NO_7$
Chlorkomensäure	$2\,HO, C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O_8$
Bromkomensäure	$2\,HO, C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}O_8$.

Bemerkungen über das Stickstoffeisen;

von *H. L. Buff.*

Während der Beschäftigung mit der Analyse eines Roheisens stellte sich die Frage ein, welche Bedeutung dem Stickstoffgehalte der verschiedenen Eisensorten beizulegen sey.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig habe ich in dem Laboratorium desselben das Verhalten des Eisens beim Glühen in einem Strom von Ammoniakgas einer Untersuchung unterworfen und theile die bis jetzt gewonnenen Resultate in Nachstehendem mit.

Eisendraht im Strom von Ammoniakgas geglüht wurde spröde, krystallinisch, weifs, die Zunahme des Gewichtes war bis 6 pC.; das specifische Gewicht war vor der Behandlung 7,416, nachher 7,145. Mit Natronkalk verbrannt bildete sich Ammoniak.

Eisenchlorid zersetzt sich mit Ammoniakgas in der Glühhitze; Schuppen von metallischem, zähem Eisen wurden erhalten und enthielt dasselbe 0,043 pC. Stickstoff.

Eisenoxyd, durch Fällen eines Eisensalzes mit Ammoniak bereitet und in einem Strom von Ammoniakgas reducirt enthielt 0,079 pC. Stickstoff.

Eben solches Eisenoxyd in einem Strom von Kohlenoxydgas reducirt ergab beim Verbrennen mit saurem chromsaurem Kali und chromsaurem Bleioxyd, 1,8 pC. Kohlenstoff. Dieses kohlehaltende Eisen im Ammoniakgasstrom geglüht, verlor seine tief schwarze Farbe und wurde grau-weifs und enthielt 1,159 pC. Stickstoff.

Aus diesen Versuchen dürfte hervorgehen, dafs der Stickstoffgehalt des Eisens von dem Kohlenstoffgehalt desselben abhängig ist; welcher Art aber die Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff und Stickstoff ist, kann nach den angestellten

Versuchen nicht bestimmt werden. — Eine Fortsetzung dieser Untersuchung würde von Interesse seyn; die Reductionen müfsten aber im gröfseren Mafsstabe und bei so hoher Temperatur vorgenommen werden, dafs das Eisen im geschmolzenen Zustande erhalten würde, damit die physikalischen Eigenschaften erforscht werden könnten.

Analyse von Roheisen und Rasenerz;

von *Demselben.*

Aus Rasenerz mit Holzkohle erblasenes, fast weifses Roheisen, sehr hart und politurfähig, von der Friedrich-Wilhelms-Hütte auf Gravenhorst in Westphalen enthielt:

Freie Kohle	1,42	pC.
Graphit	1,25	„
Silicium	0,61	„
Phosphor	0,56	„
Stickstoff	0,26	„
Mangan	1,41	„

Das Rasenerz enthielt:

Eisenoxyd	65,443
Manganoxyd	7,025
Phosphorsäure	3,306
Kieselsäure	9,219
Wasser	15,021
	100,014.

Ausgegeben den 10. September 1852.

Druck von Wilhelm Keller in Gieſsen.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band VIII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1852.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Band LXXXIV.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1852.

Inhaltsanzeige des LXXXIV. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber die Zusammensetzung des Jodstickstoffs; von R. Bunsen	1
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Freiburg; mitgetheilt von Dr. von Babo. II. Ueber das Sinapin; von Dr. L. von Babo und Dr. M. Hirschbrunn	10
Ueber einige Salze und Zersetzungsproducte der Pyromekonsäure; von James Brown	32
Untersuchungen über das Stibmethylium und seine Verbindungen; von Hs. Landolt	44
Ueber neue Verbindungen des Telluräthyls; von F. Wöhler	69
Ueber sogenanntes Ungarweinöl; von Dr. H. Schwarz in Breslau	82
Ueber die Säure in unreifen Weintrauben; von Demselben	83
Neue Methoden, das Kupfer, das Blei und die Schwefelsäure auf maßanalytischem Wege zu bestimmen; von Demselben	84
Untersuchungen über die sauerstoffhaltigen Radicale; von L. Chiozza	102
Ueber wasserfreie organische Säuren; von Demselben	106
Ueber die Sulphostannate; von Dr. O. B. Kühn	110
Harnstoff im Harne der Kröte (bufo cinereus); von Oswald Hautz	127

Zweites Heft.

Jahresbericht zur Ergänzung der im Jahre 1852 in den Annalen erschienenen Abhandlungen.

A. *Physik.*

Seite

Ueber specifische Wärme 129
Wärmeentwickelung beim chemischen Processe 132
Ueber Wärmeleitung 140
Strahlende Wärme 142
Polarisirende Eigenschaften eines Chininsalzes 149
Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen 157
Zur Photographie 173
Ueber Diamagnetismus 180

B. *Chemie.*

a. Unorganische Chemie.

Künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien 199
Ueber die Eigenschaften electrisirter Substanzen 203
Ueber die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft 207
Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen . . 210
Ueber die directe Bildung von Wasserstoffsäuren mittelst poröser Substanzen 225
Ueber die Schwefelverbindungen des Siliciums, Borons, Magnesiums und Aluminiums 226
Ueber kohlensaure Salze 228
Ueber eine neue Verbindung des höchsten Schwefelchlorids mit der Schwefelsäure 235
Zersetzung des Ammoniaks durch Hitze 236
Ueber die Identität des Donariums mit dem Thoriam 237
Ueber Krystalle im Glas 240
Ueber antimonsaure Salze 241
Ueber die Fluorsalze des Antimons 248
Ueber neue arsenigsaure Salze 254
Ueber Chlorarsen 255

Drittes Heft.

Seite

Ueber die Gestaltungs-Zustände des Eisens 257
Ueber die Einwirkung des Quecksilberoxydes auf das Ammoniak und die Ammoniakverbindungen 258
Schwefligsaure Salze von Quecksilberoxyd 264
Ueber neue Doppelchloride des Diplatosammoniums 270
Ueber einige neue Iridiumverbindungen 275
Ueber die Einwirkung der Osmiumsäure auf organische Substanzen 278
Darstellung von reinem Silber aus Chlorsilber 280

b. Organische Chemie.

Ueber das Doppelsalz aus chromsaurem Kali und Cyanquecksilber 281
Ueber eine neue Säure aus den Mutterlaugen von Knallquecksilber 282
Ueber die Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Gerbsäure 283
Ueber die Farbstoffe des Gelbholzes 285
Ueber die Zersetzung des citronsauren Kalks in Berührung mit faulendem Käse 287
Ueber Cocinon, Laurostearon und Myriston 289
Ueber isomere Modificationen der Fette 291
Ueber die Zusammensetzung des Hammeltalgs, des Menschenfetts und des Wallraths 297
Ueber die Methyläthercamphersäure 307
Ueber Zinnäthyle 308
Ueber das Stannäthyl 333
Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Amyl-Bioxysulfocarbonat 336
Ueber das Piperidin, eine aus dem Piperin entstehende Basis . . 342
Ueber die Einwirkung des ätherischen Senföls auf die organischen Basen 346
Ueber die Verbindungen des Terpentinöls mit Chlorwasserstoff . . 350
Ueber das Corianderöl 351
Ueber das flüchtige Oel des Ingwer 352
Untersuchung von Calluna vulgaris (Erica vulgaris) 354
Untersuchung der Blätter von Arctostaphylos uva ursi 356
Untersuchung der Blätter von Rhododendron ferrugineum . . . 361
Untersuchung der Blätter von Ledum palustre 363
Ueber die Pflanzen der Familie der Ericineae 368
Ueber einige Bestandtheile des Protococcus vulgaris 369

c. Analytische Beiträge.

Seite

Ueber die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle 373

Quantitative Scheidung des Eisenoxyds von dem Eisenoxydul . . 374

Ueber die qualitative Trennung von Arsen, Zinn und Antimon . . 375

Ueber ein neues Verfahren, das Arsen von organischen Substanzen abzuscheiden 377

Ueber die Auffindung und Erkennung organischer Basen in Vergiftungsfällen 379

C. *Pharmakognosie.*

Ueber die Kultur und Bereitung des Opiums in der Agentur Benares in Britisch-Indien; nach Dr. C. B. Eatwell 385

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXIV. Bandes erstes Heft.

Ueber die Zusammensetzung des Jodstickstoffs;

von *R. Bunsen.*

Dafs die Elemente des Wassers bei der Bildung des Jodstickstoffs keine Rolle spielen, läfst sich aus dem einfachen Umstande folgern, dafs eine concentrirte Lösung von Jod in absolutem Alkohol bei der Sättigung mit wasserfreiem Ammoniak Jodstickstoff giebt, ohne dafs dabei das Lösungsmittel an der Zersetzung theilnimmt. Der Jodstickstoff kann daher keinen Sauerstoff enthalten, sondern nur aus Stickstoff, Jod und Wasserstoff bestehen. Da ferner bei der Bildung desselben aus Jod und Ammoniak als einziges Nebenproduct nur Jodwasserstoff entsteht, so mufs derselbe ein Substitutionsproduct des Ammoniaks seyn, in welchem der Wasserstoff theilweise oder vollständig durch Jod vertreten ist, nämlich:

$$\left.\begin{matrix} H_3N \\ I_6 \\ I_x \end{matrix}\right\} \text{1) } NI_3 + I_x \quad 3\,HI \qquad \left.\begin{matrix} H_3N \\ I_4 \\ I_x \end{matrix}\right\} \text{2) } HN \cdot I_2 + I_x \quad 2\,HI \qquad \left.\begin{matrix} H_3N \\ I_2 \\ I_x \end{matrix}\right\} \text{3) } H_2N \cdot I + I_x \quad HI.$$

Jede dieser Verbindungen 1, 2, 3 könnte aber möglicher Weise noch Ammoniak oder Jodwasserstoffsäure enthalten. Es läfst sich indessen leicht beweisen, dafs die letztere sich nicht unter den Bestandtheilen des Jodstickstoffs findet, denn der-

selbe löst sich ohne Gasentwicklung in Salzsäure zu einer Flüssigkeit auf, die nur *Einfach-Chlorjod* und Ammoniak, aber keine Jodwasserstoffsäure enthält. Aus eben diesem Verhalten läfst sich der Schlufs ziehen, dafs der Jodstickstoff eine Verbindung von der Form NI_3, $NH.I_2$, $NH_2.I$ seyn mufs, entweder für sich, oder noch vereinigt mit den Elementen des Ammoniaks. Welche von diesen Alternativen die richtige ist, läfst sich leicht entscheiden, wenn man die Atomverhältnisse ermittelt, in welchen die durch Salzsäure aus Jodstickstoff erhaltenen Zersetzungsproducte zu einander stehen. Denn wenn wirklich nur *Einfach-Chlorjod* und *Ammoniak* entsteht, so *mufs* die Zersetzung nach einem der nachstehenden Schemata vor sich gehen:

4) $\left.\begin{matrix}NI_3\\3\,HCl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3\,ICl\\H_3N\end{matrix}$ 5) $\left.\begin{matrix}HN.I_2\\2\,HCl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}2\,ICl\\H_3N\end{matrix}$ 6) $\left.\begin{matrix}H_2N.I\\HCl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}ICl\\H_3N.\end{matrix}$

Man sieht daher, dafs der Jodstickstoff, um mich des Ausdruckes zu bedienen, ein Nitril, ein Imid oder ein Amid des Jods seyn mufs, je nachdem auf ein Atom Ammoniak *drei*, *zwei* oder *ein* Atom Jodchlorür abgeschieden werden. Aus einer ähnlichen Betrachtung läfst sich folgern, dafs zwei Atome Ammoniak auf drei Atome Einfach-Chlorjod der Verbindung 7) $H_3N + NI_3$, und zwei Atome Ammoniak auf ein Atom Chlorjod der Zusammensetzung $H_3N + H_2N.I$ entsprechen. Es handelt sich daher bei der Analyse des Jodstickstoffs nur noch um die Bestimmung seiner Zersetzungsproducte durch Salzsäure, und zwar

1. um die Menge des gebildeten Ammoniaks;
2. um die Zusammensetzung und Menge des gebildeten Chlorjods.

Die erstere Bestimmung bietet keine Schwierigkeiten dar, und kann ganz einfach auf die gewöhnliche Weise mit Platinchlorid ausgeführt werden. Zu der zweiten habe ich mich einer Methode bedient, welche an Schärfe und Einfachheit

nichts zu wünschen übrig liefs. Man mifst nämlich von der salzsauren Lösung des Jodstickstoffs zwei gleich grofse Volumina ab, und bestimmt in dem einen das Jod durch Chlorpalladium, nachdem man zuvor das Chlorjod durch schweflige Säure in Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff verwandelt hat. Die gefundene Jodmenge sey i. Das zweite gleich grofse Volumen fügt man einem Mafse schwefliger Säure hinzu, von dem man durch einen jodometrischen Präliminärversuch zuvor ermittelt hat, wieviel Jod i, dasselbe für sich allein zu seiner Zerstörung bedarf, und bestimmt die zur vollständigen Zerstörung der schwefligen Säure noch nothwendige Jodmenge $i_{,,}$, ebenfalls jodometrisch. Daraus ergiebt sich das Gewicht des im Chlorjod enthaltenen Chlors c mittelst der Gleichung $\frac{Cl}{I}(i_{,} - i_{,,} - i) = c$. Hat man auf diesem Wege die Zusammensetzung und Menge des Chlorjods ermittelt, welches sich in der die Zersetzungsproducte des Jodstickstoffs enthaltenden salzsauren Flüssigkeit findet, so ist nur noch das gleichzeitig gebildete Ammoniak zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird ein den beiden früheren gleiches Volumen der Flüssigkeit bis zur Verjagung des Chlorjods im Wasserbade eingedampft, und das darin enthaltene Ammoniak mit Platinchlorid bestimmt.

Die Darstellung des zur Analyse benutzten Jodstickstoffs geschah durch Vermischen kalter gesättigter wasserfreier alkoholischer Lösungen von Jod und Ammoniak. Es fiel dabei ein schwarzes Pulver nieder, das leicht und ohne die mindeste Zersetzung zu erleiden mit absolutem Alkohol ausgewaschen werden konnte. Das so gewonnene Product wurde noch feucht in verdünnter Salzsäure gelöst, was leicht und ohne die geringste Gasentwicklung geschah. Von der erhaltenen Lösung wurden darauf drei gleiche Volumina in eine Mafsflasche abgemessen. Das erste gab 0,3290 Grm. Chlorplatinammonium. Das zweite gab 0,1156 Grm. Palladium durch Glühen des

gefällten Jodpalladiums. Das dritte wurde einem Maſse schwefliger Säure, das nach einem Präliminärversuch 241,6 CC. Jodlösung (von 0,005 Grm. Jod im Cubikcentimeter) zu ihrer Zerstörung bedurfte, hinzugefügt, und die zur vollständigen Zerstörung noch nöthige Jodflüssigkeit zu 131,4 CC. bestimmt.

Daraus ergiebt sich für das gebildete Ammoniak $o = 0{,}02508$ und die übrigen Rechnungselemente: $i = 0{,}27551$; $i_{,} = 1{,}2080$; $i_{,,} = 0{,}6570$, und mithin für die zu bestimmenden Zersetzungsproducte des Jodstickstoffs:

	Versuch	Atomverhältniſs
Ammoniak	0,02508	2,04
Jod	0,27551	3,00
Chlor	0,07701	3,00.

Also auf zwei Atome Ammoniak drei Atome Einfach-Chlorjod. Der Jodstickstoff kann daher nichts anderes seyn als Ammoniak, worin der *gesammte* Wasserstoff durch Jod vertreten ist, verbunden noch mit einem Atom unzersetzten Ammoniaks, der oben abgeleiteten Formel 7) $H_3N \,.\, NI_3$ entsprechend, wie die nachstehende gefundene und berechnete Zusammensetzung zeigt:

	Jodchlorür gefunden		berechnet
Chlor	21,85	1 Atom	21,85
Jod	78,15	1 „	78,15
	100,00		100,00.

	Jodstickstoff gefunden		berechnet
Stickstoff	3,46	1 Atom	3,40
Jod	92,33	3 „	92,46
Ammoniak	4,21	1 „	4,14
	100,00		100,00.

Mit diesen völlig übereinstimmende Resultate gab die nachstehende Analyse eines Jodstickstoffs, der aus weniger

concentrirten alkoholischen Lösungen von Jod und Ammoniak dargestellt war. $c = 0{,}02783$ *); $i = 0{,}3198$ **); $i_{,} = 1{,}1445$; $i_{,,} = 0{,}5005$.

	Versuch	Atomverhältnifs
Ammoniak	0,02783	1,95
Jod	0,31987	3,00
Chlor	0,09061	3,04.

Jodchlorür

	gefunden		berechnet
Chlor	22,08	1 At.	21,85
Jod	77,92	1 At.	78,15
	100,00		100,00.

Jodstickstoff

	gefunden		berechnet
Stickstoff	3,32	1 At.	3,40
Jod	92,65	3 At.	92,46
Ammoniak	4,03	1 At.	4,14
	100,00		100,00.

Um zu ermitteln, ob der aus wässerigen Lösungen von Chlorjod erhaltene Jodstickstoff von dem aus Alkohol gebildeten in seiner Zusammensetzung abweicht, wurde eine mit Wasser verdünnte Lösung von Jod in Königswasser mit Ammoniak gefällt, und der Niederschlag möglichst schnell mit soviel kaltem Wasser ausgewaschen, dafs die noch zurückgehaltene Mutterlauge höchstens nur 0,01 Milligramm Ammoniak enthalten konnte. Die Analyse dieses wie früher untersuchten Niederschlags gab folgende Zahlen :

$c = 0{,}0099$ ***); $i_{,} = 0{,}5800$; $i_{,,} = 0{,}2300$; $i = 0{,}1745$ †).

*) 0,3651 Grm. gefundenem Platinsalmiak entsprechend.

**) 0,1342 Grm. gefundenem Palladium entsprechend.

***) Entsprechend 0,1300 Grm. Platinsalmiak.

†) Entsprechend 0,0732 Grm. erhaltenem Palladium.

	Versuch	Atomverhältniss
Ammoniak	0,0090	1,27
Jod	0,1745	3,00
Chlor	0,04905	3,01.

Chlorjod

	gefunden		berechnet
Chlor	21,94	1 At.	21,85
Jod	78,06	1 At.	78,15
	100,00		100,00.

Jodstickstoff

	gefunden		berechnet
Stickstoff	3,51	4 At.	3,51
Jod	95,31	12 At.	95,43
Ammoniak	1,15	1 At.	1,06
	100,00		100,00.

Die Formel für das aus wässeriger Lösung von Chlorjod erhaltene Product ist daher:

$$H_3N + 4\,NI_3.$$

Bei der grofsen Leichtigkeit, mit der das Jodstickstoffammoniak bei längerem Auswaschen mit Wasser unter Ausscheidung von Jod und Stickstoff zersetzt wird, läfst es sich zwar nicht unmittelbar entscheiden, ob die gefundene geringe Menge Ammoniak nur mechanisch eingemengt oder chemisch verbunden darin vorkommt. Man kann indessen aus der Untersuchung der durch Wassereinwirkung erhaltenen Zersetzungsproducte des Jodstickstoffammoniaks den sichern Schlufs ziehen, dafs dieſs Ammoniak wirklich chemisch gebunden darin vorkommt. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur das Auswaschen so lange fortzusetzen, bis der *gröfsere Theil* der Verbindung unter Ausscheidung von Jod und Stickstoff zersetzt ist, und die zurückbleibende jodhaltige unreine Verbindung in Salzsäure gelöst wie früher zu untersuchen.

Wenn durch fortgesetztes Auswaschen zuletzt wirklich die ammoniakfreie Verbindung NI_3 neben dem als Zersetzungs-

product abgeschiedenen Jod entstünde, so könnte in der salzsauren Lösung nie mehr als 1 At. Ammoniak auf drei Atome des entstandenen Chlorjods gebildet werden; wenn dagegen der Jodstickstoff nur in Verbindung mit Ammoniak existiren kann, so wird auf drei Atome Chlor im gebildeten Chlorjod stets mehr als ein Atom Ammoniak vorhanden seyn, wie lange man auch das Auswaschen fortsetzen mag; nämlich im ersten Fall;

$$\left.\begin{matrix} I_n \\ NI_3 \\ 3\ HCl \end{matrix}\right\} \begin{matrix} I_n \\ 3\ ICl \\ NH_3 \end{matrix}$$

und im letztern:

$$\left.\begin{matrix} I_n \\ x\ H_3N + NI_3 \\ 3\ HCl \end{matrix}\right\} \begin{matrix} I_n \\ 3\ ICl \\ x\ H_3N + H_3N. \end{matrix}$$

Um daher die Frage zu entscheiden, wurde von dem zur letzten Analyse benutzten Jodstickstoff ein Theil noch mehrere Stunden lang mit destillirtem Wasser ausgewaschen, und dann im Wasser suspendirt einige Zeit sich selbst überlassen. Bei Zusatz von Salzsäure blieb eine reichliche Menge freies Jod ungelöst. Die Lösung, welche außer Jodchlorür und Ammoniak noch freies Jod enthalten mußte, gab bei der wie oben ausgeführten Analyse folgende Elemente: $c = 0{,}00906$ *); $i = 0{,}2546$; $i_{,} = 0{,}4065$; $i_{,,} = 0{,}025$ **). Die Lösung enthielt demnach, wenn man die Menge des Chlorjods aus dem gefundenen Chlorgehalt $\frac{Cl}{3}(i_{,} - i_{,,} - i_{,}) = c$ berechnet:

Ammoniak	0,00906	1,037 At.
Jodchlorür	0,15850	3,000 At.
Freies Jod	0,12770.	

*) Aus 0,1166 gefundenem Platinsalmiak berechnet.

**) Aus 0,0056 gefundenem Palladium berechnet.

Man sieht daher, dafs das Ammoniak wesentlich zur Constitution des Jodstickstoffs gehört, und dafs aufser der Verbindung $H_3N + NI_3$ noch eine andere wahrscheinlich von der Zusammensetzung $H_6N + 4NI_3$ besteht. — Die Art, wie die Jodstickstoffammoniakverbindungen direct aus Jod und Ammoniak entstehen, ist leicht aus den nachstehenden Zersetzungsschemata ersichtlich:

$$\left.\begin{matrix} 2\,H_3N \\ I_6 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H_3N + NI_3 \\ 3\,HI \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} 4\,(H_3N + NI_3) \\ 3\,HO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H_3N + 4NI_3 \\ 3\,H_4N.O. \end{matrix}$$

Dagegen würde die Entstehung derselben aus dem durch Königswasser und Jod erhaltenen Chlorjod in directesten Widerspruch mit der gefundenen Formel $H_3N + NI_3$ treten, wenn, wie es angenommen wird, das durch Königswasser gebildete Chlorjod wirklich ICl_3 *) und nicht ICl wäre. Es könnte dann nämlich aus der Wechselwirkung dieser Chlorstufe auf Ammoniak niemals NI_3, sondern nur NI entstehen. Dieser Widerspruch liefs vermuthen, dafs jene Annahme nicht richtig, und dafs die Formel des in Königswasser gebildeten Chlorjods nicht ICl_3, sondern vielmehr ICl ist. Und in der That haben einige Versuche, welche Herr Cohn in meinem Laboratorium nach der oben angegebenen Methode ausgeführt hat, ergeben, dafs selbst bei der Einwirkung von Jod auf das concentrirteste Königswasser sogar beim Kochen und bei Ueberschufs der Säure immer nur Einfach-Chlorjod erhalten wird. Extrahirt man nämlich das Chlorjod aus dem mit Wasser verdünnten Königswasser mit Aether, und schüttelt man die erhaltene ätherische Lösung einigemale mit Wasser, so bleibt die Jodverbindung nach dem freiwilligen Verdunsten der letzten Aetheranthelle rein zurück. Das zur Analyse I benutzte Product war auf diese Art aus gewöhnlichem officinellem Königswasser, das zur Analyse II dagegen aus dem concentrirtesten

*) L. Gmelin's Handb. d. Chem. 1843. Thl. I, S. 876.

Säuregemisch in der Wärme und bei grofsem Säureüberschufs bereitet. Bei dem ersten Versuch wurden 0,0476 Palladium, also i = 0,11344, und ferner $i_{,,} - i_{,} = 0{,}2235$ erhalten. Der zweite Versuch gab 0,0326 Palladium, also i = 0,0777, und $i_{,,} - i_{,} = 0{,}15825$. Diefs entspricht der Zusammensetzung :

	I.	II.	berechnet
Chlor	21,85	22,46	1 At. 21,85
Jod	78,15	77,54	1 At. 78,15
	100,00	100,00	100,00.

Die Bildung des Jodstickstoffammoniaks aus Chlorjod widerspricht daher keineswegs der für diese Substanz aufgestellten Formel. Sie erklärt sich einfach aus dem Schema :

$$\begin{matrix} 2\ H_3N \\ 3\ ICl \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} H_3N\ .\ NI_3 \\ 3\ HCl. \end{matrix}$$

Nicht weniger leicht verständlich sind die Vorgänge, welche die explosive Zersetzbarkeit der Substanz bedingen. Es bildet sich zunächst Stickstoff und Jodwasserstoffsäure :

$$H_3N\ .\ NI_3 \Big\} \begin{matrix} 3\ HI \\ N_2. \end{matrix}$$

Die letztere mufs bei der hohen Temperatur, welche die Zersetzung begleitet, zum gröfsten Theil in Jod und Wasserstoff zerfallen, ein anderer Theil der Säure mufs sich mit dem Ammoniak der Verbindung zu Jodammonium vereinigen, und dadurch eine diesem Ammoniak äquivalente Menge Jod und Stickstoff in Freiheit setzen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Freiburg;

mitgetheilt von Dr. *v. Babo.*

II. *Ueber das Sinapin;*

von Dr. L. v. Babo und Dr. M. Hirschbrunn.

Wohl wenige Theile der organischen Chemie enthalten mehr Widersprüche, als die verschiedenen Untersuchungen der im weifsen und schwarzen Senf ursprünglich enthaltenen Körper. Unter diesen zeichnen sich jedoch vor allen die Abhandlungen über diejenigen Verbindungen aus, welche von verschiedenen Chemikern unter dem Namen Sinapinsäure, Sulfosinapinsäure, Sulfosinapin, Sinapin beschrieben wurden. Es bedarf nur eines Blickes in die Abhandlungen von Henry und Garot, welche den Körper entdeckten und seine Eigenschaften am besten beschrieben, und dagegen in die von Fremy, Simon und Pelouze, oder in das erste beste Lehrbuch, in welchem die Resultate zusammengestellt sind, um zu der Ueberzeugung zu gelangen, dafs die verschiedenen Chemiker theils verschiedene, theils mehr oder weniger reine, wenn auch der Hauptsache nach gleiche Stoffe unter den Händen hatten.

Diese Betrachtungen, so wie eine geringe Quantität eines Körpers, der aus einem schon vor mehreren Jahren dargestellten weingeistigen Extracte des weifsen Senfs krystallisirt war und den ich für Sinapin halten mufste, bestimmten mich, mit Herrn Dr. Hirschbrunn eine Untersuchung des fraglichen Körpers zu unternehmen, deren Resultate der Hauptsache nach in der Versammlung deutscher Naturforscher in Gotha von mir mitgetheilt wurden. Die Abhandlung selbst konnte bisher noch nicht veröffentlicht werden, da Herr Dr. Hirschbrunn das Laboratorium verliefs und ich erst vor

Kurzem durch die Auffindung einer sicheren Methode der Darstellung des Sinapins in Stand gesetzt wurde, mir das nöthige Material zu verschaffen, um noch einige Fragen zu entscheiden, welche durch mündliche Mittheilungen des Herrn Prof. Will angeregt wurden.

Bei weitem die gröfste Schwierigkeit bei der Untersuchung des fraglichen Körpers, den wir den später zu beschreibenden Reactionen gemäfs Schwefelcyansinapin nennen, besteht in der Darstellung desselben in der zum ausführlichen Studium nöthigen Quantität. Diese Schwierigkeit möge entschuldigen, dafs wir nicht alle Reactionen in der Vollständigkeit verfolgen konnten, die deren interessante Verhältnisse wünschenswerth machen, und dafs wir, um nur die Hauptresultate festzustellen, die Analysen mit sehr geringen Mengen von Material anstellen mufsten.

Die Schwierigkeit, sich gröfsere Mengen des Körpers zu verschaffen, wird schon durch die Mannigfaltigkeit der von den verschiedenen Autoren empfohlenen Darstellungsmethoden angedeutet; sie ist es ganz gewifs, welche bisher von einem gründlichen Studium des Körpers abhielt.

Geringe Quantitäten des Körpers lassen sich leicht nach einer Methode erhalten, die ich hier zunächst anführe, weil sie am klarsten über die bei der Darstellung des Sinapins eintretenden Erscheinungen Licht verbreitet.

Diese Methode der Darstellung weicht nur sehr wenig von der von Winckler angewendeten ab.

Man erschöpft den trocknen, fein gepulverten Senf mit Aether vollständig im Mohr'schen Extractionsapparat und entfernt den zurückbleibenden Aether durch Erwärmen. Der so vom Oel vollkommen befreite Senf wird in der Kälte mit absolutem Alkohol behandelt, bis dieser sich nicht mehr rothgelb, sondern nur hellgelb färbt. Der absolute Alkohol nimmt nur wenig Sinapin auf, dagegen eine durch Aether fällbare

braune Schwefelverbindung, deren Gegenwart die Krystallisation des Schwefelcyansinapins sehr erschweren würde. Aufserdem enthält er noch eine Sinapinverbindung, aus welcher durch Schwefelcyankalium (siehe unten) Schwefelcyansinapin gefällt werden kann. Ist der Senf so weit mit kaltem absolutem Alkohol erschöpft, so kocht man ihn mit Alkohol von 90 pC. aus und entfernt den zurückgebliebenen Alkohol durch heifses Auspressen. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation ist derselbe vollständig erschöpft. Die heifs filtrirten Tinkturen lassen nach dem Abdestilliren der Hälfte des Alkohols das Sinapin in farblosen Krystallen auskrystallisiren. Die Mutterlaugen weiter eingedampft liefern noch mehr, besonders bei Zusatz von Schwefelcyankalium. Die Ausbeute von 1 Pfund beträgt etwa 0,5 Grm.

So vortheilhaft und einfach diese Methode der Darstellung des Schwefelcyansinapins im Kleinen ist, so läfst sich doch die Extraction mit Aether im Grofsen, wenn man mit mindestens 25 Pfund arbeiten mufs, nicht leicht ausführen. Damit ändern sich aber wesentlich die Verhältnisse, indem man nun Oel, die braune Substanz und Schwefelcyansinapin in einer Flüssigkeit hat, bei deren Abdampfen ein grofser Theil des Schwefelcyansinapins zerstört wird oder wenigstens seine Krystallisirbarkeit verliert.

Nach mehreren verunglückten Versuchen fanden wir folgendes Verfahren am vortheilhaftesten. Man läfst eine gröfsere Quantität, wenigstens 25 Pfund gelben Senfmehls, wie es im Handel unter dem Namen gelbes Dijoner Senfmehl vorkömmt, auf einfachsten in einer Oelmühle möglichst von fettem Oel befreien. Den Rückstand erschöpft man zuerst mit kaltem, dann mit heifsem Alkohol von 85 pC. Da beide Extracte Sinapin und auch Oel enthalten, werden sie vereinigt, und in gläsernen Retorten im Kochsalzbad der gröfste Theil des Alkohols (ungefähr $\frac{2}{3}$) abdestillirt, bis sich eine Probe des Rückstandes

beim Erkalten in zwei ungefähr gleiche Schichten von Oel und der Lösung des Schwefelcyansinapins theilt. Bisweilen erstarrt nach dem Erkalten die untere Schichte dieser Probe bald zu einem gelbbraunen Krystallbrei von Schwefelcyansinapin, bisweilen kann diefs auch durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser herbeigeführt werden, gewöhnlich aber stellt sie eine syrupdicke Flüssigkeit dar, welche erst bei weiterem möglichst sorgfältigem Verdampfen das Sinapin absetzt.

Man bringt nun den Inhalt der Retorte in einen Cylinder oder ein Becherglas, läfst erkalten und trennt das Oel von der unteren Flüssigkeit durch einen Heber oder Scheidetrichter.

Es kommt hierbei Alles darauf an, den Punkt richtig zu treffen, bei welchem die Flüssigkeit die richtige Concentration besitzt. Hat man nicht weit genug eingedampft, so bleibt sehr viel Sinapin im Oel, das noch Alkohol enthält, gelöst und kann dann nur schwer daraus erhalten werden, was noch am besten gelingt, wenn man zu dem vorher erwärmten Oel etwas weingeistige Schwefelcyankaliumlösung setzt, wodurch das Schwefelcyansinapin nach einigen Tagen zum Krystallisiren gebracht wird. Destillirt man dagegen zu viel Alkohol ab, so zersetzt sich das Sinapin, oder es bilden sich Producte, welche dessen Krystallisation verhindern. Da das Auspressen des Senfs nicht immer gleich vollkommen gelingt, so ist die oben angegebene Probe nicht vollständig mafsgebend, zudem da sie zugleich vom Wassergehalt des angewendeten Senfs abhängt; doch bietet sie einen Anhaltspunkt.

Die Flüssigkeit, die das Schwefelcyansinapin enthält, wird nun so lange hingestellt, bis kein Schwefelcyansinapin mehr herauskrystallisirt, was gewöhnlich nach 8 Tagen der Fall ist. Sie wird dabei häufig so dickflüssig, dafs sie sich nicht mehr filtriren läfst. Man kann mit etwas Weingeist verdünnen und durch Leinwand seihen, wobei aber wieder etwas Sinapin gelöst

wird. Bei Verdünnung mit Wasser löst sich noch mehr davon auf. Am vortheilhaftesten ist es daher, die Krystalle auf einem Leinwandfilter in der von mir beschriebenen Centrifugalmaschine möglichst von der Mutterlauge zu befreien. Werden sie nun nochmals mit Weingeist befeuchtet, so löst dieser nach Entfernung der Hauptmasse des oben genannten braunen Körpers sehr wenig Sinapin mehr auf, und dessen Farbe geht durch nochmalige Rotation schon von braun in gelb über. Man setzt nun das Leinwandfilter mit seinem Inhalt zwischen dicken Lagen von grauem Filterpapier längere Zeit der Wirkung einer starken Presse aus, wodurch noch etwas Oel entfernt wird, welches die weitere Reinigung sehr erschweren würde. Das so erhaltene reine Schwefelcyansinapin stellt eine etwas klebrige gelbe Masse dar, deren Reinigung keine Schwierigkeit mehr bietet.

Die Mutterlauge enthält noch eine nicht unbedeutende Quantität Schwefelcyansinapin, welches aber durch Verdampfen nicht mehr gewonnen werden kann, da es sich dabei unter Entwicklung von Schwefelblausäure zersetzt. Ebenso läfst sich diese Säure im übergegangenen Alkohol nachweisen, wenn man die Destillation der Senflösung zu weit getrieben hat. Diese Umstände, so wie die genauere Kenntnifs der Natur des Schwefelcyansinapins veranlafsten mich, vor Kurzem zu versuchen, ob nicht durch Zusatz von Schwefelcyankalium noch Schwefelcyansinapin aus den Rückständen gewonnen werden könne. Durch Zusatz einer weingeistigen Lösung von Schwefelcyankalium wurde nun nicht nur aus diesen Mutterlaugen, sondern auch noch aus anderen Rückständen, die ich verloren gegeben hatte, eine nicht unbedeutende Quantität dieses Körpers erhalten. Als nun neue Portionen des weingeistigen Extractes nach dem Eindampfen bis zu dem oben angeführten Punkt sogleich mit Schwefelcyankalium versetzt wurden, lieferten diese eine viel reichere Ausbeute.

Zusatz von Schwefelcyankalium zu der weingeistigen Flüssigkeit vor dem Eindampfen war dagegen ohne Erfolg.

Das Schwefelcyansinapin kann auch, wie dies Henry und Garot angegeben haben, aus der wässerigen Lösung des Senfs erhalten werden; doch fanden wir diese Methode bei weitem weniger vortheilhaft, indem das Schwefelcyansinapin viel schwerer zum Krystallisiren gebracht werden kann, und zugleich gelöste Körper sich durch Fällungsmittel nicht leicht entfernen lassen, ohne dafs dadurch eine Zersetzung des Schwefelcyansinapins herbeigeführt wird.

Das rohe Product wird aus heifsem Alkohol von 90 pC., in welchem es, so weit gereinigt, in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt, dann in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und filtrirt. Es scheidet sich nach dem Erkalten in feinen, schwach gelblichen, büschelförmig vereinigten Nadeln ab, zu welchen bei richtiger Concentration die ganze Flüssigkeit erstarrt. Sollte es noch nicht ganz rein seyn, so läfst es sich durch Wiederholung einer der genannten Operationen leicht chemisch rein erhalten.

Es wird auf einem Filter gesammelt und durch die Centrifugalmaschine oder Presse von dem gröfsten Theil der Mutterlauge, welche es wie ein Schwamm zurückhält, befreit, und an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet.

Das so erhaltene reine Sinapin stellt eine vollkommen farblose, oder sehr schwach gelbliche, aufserordentlich voluminöse Krystallmasse dar, die, wie schon Winckler bemerkte, dem schwefelsauren Chinin aufserordentlich ähnlich ist. Unter dem Mikroscop betrachtet besteht es aus sehr feinen verfilzten Nadeln. Beim Auskrystallisiren aus verdünnteren wässerigen Lösungen entstehen oft auch gröfsere büschelförmig vereinigte Krystallgruppen. Dasselbe ist schwerlöslich in kaltem Wasser

und Alkohol, leichtlöslich in beiden Flüssigkeiten beim Erhitzen, fast unlöslich in Aether.

Die wässerigen und alkoholischen Lösungen sind stets gelblich gefärbt, wenn sie auch aus vollkommen farblosem Material dargestellt sind, werden aber durch Zusatz eines Tropfens einer Säure fast farblos. Die heifs gesättigte wässerige und alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, wie Henry und Garot richtig bemerken „imitant le moiré".

Das reine trockne Sinapin kann ohne eine Veränderung zu erleiden in einer Proberöhre auf 130° erhitzt werden. Bei dieser Temperatur schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasartigen Masse ohne Spur von Krystallisation erstarrt. Bei höherer Temperatur bräunt es sich und stöfst übelriechende Dämpfe aus, die aber weder nach Schwefelkohlenstoff, noch nach Schwefelblausäure oder Schwefelwasserstoff riechen. Beim weiteren Erhitzen entwickelt sich der Dampf eines Alkaloïds (vielleicht Methylamin), dann folgen Gase und brenzliche Oele, welche mit leuchtender Flamme unter Bildung von schwefliger Säure verbrennen, während eine glänzende Kohle zurückbleibt. Das Schwefelcyansinapin ist also nicht flüchtig. Auch zwischen Uhrgläsern erhitzt zeigt es keine Spur einer Sublimation. Auf dem Platinmesser erhitzt, verbrennt es ohne Rückstand.

Die Elementaranalyse des Schwefelcyansinapins gab folgende Resultate:

I. 0,3590 Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7373 CO^2 und 0,2223 HO.

II. 0,2623 Substanz gaben 0,5300 CO^2 und 0,1625 HO.

III. 0,6429 Substanz gaben 1,2988 CO^2 und 0,3904 HO.

IV. 0,2825 Substanz gaben nach dem Verbrennen mit einem Gemenge von 1 Theil chlorsaurem Kali und 5 Theilen reinem kohlensaurem Natron in einer Verbrennungsröhre,

Lösen in Wasser und Salzsäure, Fällen mit Chlorbarium etc. 0,1816 BaO SO^3.

V. 0,2517 Substanz gaben bei gleicher Behandlung 0,1672 BaO SO^3.

VI. 0,2428 Substanz gaben mit Natronkalk geglüht 0,1182 Pt.

VII. 0,2994 Substanz gaben mit CuO verbrannt 21 CC. feuchtes Stickgas bei 19° C. und 27″ 6‴ Barometerstand.

VIII. 0,5824 Substanz gaben 40,5 CC. feuchtes Stickgas bei 24° C. und 27″ 4,5‴ Barometerstand.

Die Substanzen I, IV, VII waren von derselben Bereitung, ebenso die Substanzen II, III, V, VI, VIII von einer zweiten Darstellung.

Alle waren bei 110° getrocknet.

Nimmt man an, dafs der gefundene Schwefel 2 Aequivalente (1 Schwefelcyan) repräsentire, so ergiebt sich folgende Berechnung:

	berechnet		gefunden							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C^{34}	204	55,29	56,01	55,16	55,09	—	—	—	—	—
H^{25}	25	6,77	6,88	6,86	6,75	—	—	—	—	—
N^2	28	7,58	—	—	—	—	—	6,91	7,93	7,80
S^2	32	8,67	—	—	—	8,81	9,13	—	—	—
O^{10}	80	21,69	—	—	—	—	—	—	—	—
	369	100,00.								

Diese Analysen differiren bedeutend von denen von Henry u. Garot nach der Berechnung derselben von Pelouze, welche ergab:

C	57,920
H	7,795
N	4,940
S	9,657
O	19,688.

Diefs kann nicht in Verwunderung setzen, wenn man bedenkt, nach welch unvollkommener Methode jene Analyse angestellt ist.

Das Schwefelcyansinapin scheint sich direct nicht mit anderen Körpern zu verbinden, aber unter Zersetzung zeigt es folgende Reactionen:

Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe mit Leichtigkeit, beim Erhitzen unter Verkohlung und Entwicklung von Schwefelcyanwasserstoff, der durch die Eisenreaction der Dämpfe erkannt werden kann.

Beim Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich ebenfalls Schwefelcyanwasserstoff. Läfst man nach einiger Zeit erkalten, so gesteht die Flüssigkeit zu einer gallertartigen Masse, aus welcher sich nach längerem Stehen Krystallnadeln oder Plättchen absetzen.

Concentrirte Salzsäure löst es ebenfalls unter Entwicklung von Schwefelblausäure. Bei vorsichtigem Verdampfen bleibt ein krystallinischer Rückstand.

Verdünnte Salzsäure löst es etwas leichter als Wasser. Nach dem Erkalten krystallisirt der gröfste Theil unverändert.

Mit Salpetersäure in Berührung färbt es sich augenblicklich dunkelroth. Beim Erhitzen geht die Farbe in gelb über, und nun enthält die Flüssigkeit Schwefelsäure durch Barytsalze nachweisbar.

Die Alkalien, Kali, Natron, Kalkwasser, Barytwasser, lösen den Körper augenblicklich unter intensiv gelber Färbung auf. Dieselbe Färbung bringen auch die kohlensauren Alkalien und Erden, basisch-essigsaures und reines Bleioxyd hervor. Die Reaction ist äufserst empfindlich und wird, wie diefs schon Winckler beobachtete, auch durch die meisten Alkaloïde hervorgebracht. Eine Spur Tabaksrauch in ein Reagensrohr geblasen, in dem sich eine Lösung des Körpers befindet, bringt sie hervor. Wird der alkalischen Lösung sogleich eine Säure

zugesetzt, so fällt bei hinreichender Concentration sogleich das Schwefelcyansinapin wieder unverändert heraus; wird dagegen die alkalische Lösung gekocht, so zersetzt es sich und bei Zusatz einer Säure entsteht ein schwerer krystallinischer Niederschlag eines neuen Körpers. Beim Kochen der Lösung in Barytwasser fällt unter fast vollkommener Entfärbung der Flüssigkeit eine schwere gelbliche Barytverbindung nieder, welche keinen kohlensauren Baryt enthält und bei Zusatz von Salzsäure in Chlorbarium und den oben genannten krystallinischen Körper zerfällt. Die Lösung enthält Schwefelblausäure.

Das Verhalten des Sinapins gegen Alkalien schien zunächst Aufschluss über die Natur dieses Körpers zu versprechen. In der That lieferte es den Schlüssel zu den verschiedenen eigenthümlichen Reactionen dieses Körpers.

Sinapinsäure.

Um dasselbe zu studiren wurde eine gröfsere Quantität reinen Sinapins mit Aetzkali gekocht und mit Salzsäure übersättigt. Der hier erhaltene Niederschlag, der vollkommen das Verhalten einer schwachen organischen Säure zeigt, kann leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist von etwa 60 pC. gereinigt werden. Bleibt er jedoch länger damit unter Zutritt der Luft in Berührung, so zersetzt er sich unter rothbrauner Färbung, der unveränderte Theil krystallisirt aber nach Behandlung mit Thierkohle in kleinen Prismen heraus. Derselbe ist sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, aus dem er beim Erkalten krystallisirt, unlöslich in Aether. Fast unlöslich in Säuren, geht er mit den Alkalien und Metalloxyden Verbindungen ein, unter denen die mit Alkalien leichtlöslich krystallisirbar, die mit Erden und Metalloxyden schwer löslich sind. Alle Verbindungen mit Ausnahme des Barytsalzes zersetzen sich sehr leicht.

Nachdem die qualitative Analyse gezeigt hatte, dafs er stickstoff- und schwefelfrei sey, lieferte er bei 110° getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen folgende Resultate :

I. 0,4084 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,8787 Kohlensäure und 0,1790 Wasser.

II. 0,3897 Substanz gaben 0,8420 CO^2 und 0,1990 HO.

Mit Zugrundelegung des in dem sogleich zu beschreibenden Barytsalz gefundenen Verhältnisses der Atomgewichte des Baryts und Kohlenstoffs berechnet sich hieraus die Formel $C^{22}H^{12}O^{10}$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C^{22}	132	58,93	58,67	58,92
H^{12}	12	5,35	4,87	5,67
O^{10}	80	35,72	—	—
	224	100,00.		

Das Barytsalz der Säure kann erhalten werden, indem man die Säure mit einem Ueberschufs von Barytwasser unter Abschlufs der Luft kocht, sogleich filtrirt und den Rückstand mit kohlensäurefreiem Wasser auswascht, oder indem man reines Sinapin auf dieselbe Weise behandelt. Endlich entsteht es auch beim Versetzen des Ammoniaksalzes der Säure mit Chlorbarium, von dem ein Ueberschufs vermieden werden mufs, da es darin etwas löslich ist.

Bei 110° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt lieferte es folgende Zahlen :

I. 0,4053 Substanz gaben 0,5416 CO^2 und 0,1121 HO.

II. 0,2579 Substanz gaben 0,3457 CO^2 und 0,1001 HO.

III. 0,4488 Substanz gaben im Platintiegel verbrannt 0,2432 BaO CO^2.

IV. 0,9789 Substanz gaben 0,5417 BaO CO^2.

Die Berechnung ergiebt :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C^{22}	132	36,80	36,37	36,54	—	—
H^{10}	10	2,78	3,06	2,74	—	—
O^{8}	64	17,82	—	—	—	—
$Ba^{2}O^{2}$	152,9	42,60	—	—	42,09	42,97
	358,9	100,00.				

Da es nicht leicht ist, ein anderes Salz der Säure in zur Analyse geeignetem Zustand zu erhalten und ich nicht zu viel Material diesen Versuchen opfern konnte, mufste die Entscheidung der Frage, ob die Säure ein- oder zweibasisch ist, für jetzt unterbleiben.

Die Lösung der Säure in Kali oder Natron verändert sich sehr rasch an der Luft, besonders wenn sie neutral ist. Sie geht durch roth in grün und braun über, und verwandelt sich in noch nicht näher untersuchte Körper. Das Ammoniaksalz wird rothbraun. Wird die Lösung des Kalisalzes mit absolutem Weingeist versetzt, so fällt dasselbe in irisirenden Blättchen nieder, verändert sich aber sehr rasch, sobald man den Weingeist entfernt. Das neutrale Kalisalz fällt Chlorcalcium und Chlorbarium weifs. Ebenso Alaunlösung. Der Niederschlag wird auf Zusatz von Chlorwasser rosenroth, dann nimmt er die schmutzigviolette Farbe der Kobaltsalze an. Mit Eisenchlorid entsteht sogleich ein rosenrother, bisweilen schön purpurrother Niederschlag. Ferridcyankalium zeigt in der darüber stehenden Flüssigkeit, wenn ein kleiner Ueberschufs von Eisenchlorid angewendet oder der Niederschlag theilweise in Salzsäure gelöst wird, Eisenoxydul an. Die rothe Farbe des Niederschlags scheint also durch eine Oxydation der Säure bedingt zu seyn, worauf auch das Verhalten des Thonerdesalzes deutet. Die Niederschläge mit Kupfer- und Bleisalzen verändern sich ebenfalls rasch unter grüner oder brauner Färbung. Die im ersten Augenblick farblosen Salze des Queck-

silber- und Silberoxyds zersetzen sich besonders bei Zusatz eines Alkalis sehr rasch unter Abscheidung von Metall. Aus Goldchlorid wird sogleich Gold gefällt. Beim Erhitzen in einer Proberöhre schmilzt die Säure ohngefähr bei 150 bis 200°, und erstarrt beim Erkalten, wenn nicht stärker erhitzt wird, krystallinisch. Steigert man die Temperatur, so destillirt ein farbloses Oel ab, während der Rückstand sich braun färbt. Dieses Oel erstarrt nicht an der Luft, verändert auch nicht seine Farbe, der Rückstand aber färbt sich nach einigen Stunden intensiv roth. Läfst man Ammoniakgas zutreten, so entsteht sowohl aus dem Oel als dem Rückstand eine krystallinische, in Wasser schwerlösliche, gelblich gefärbte Substanz, welche sich an der Luft kaum röthet. Der oben genannte braune Rückstand verkohlt bei schwachem Glühen.

Gegen Salpetersäure verhält sich die Säure vollkommen wie das Sinapin. Sie löst sich darin mit intensiv rother Farbe, welche dann in orangegelb übergeht. Es scheint Kleesäure, durch essigsauren Kalk nachweisbar, und ein nicht näher untersuchter Nitrokörper gebildet zu werden. Chlorwasser färbt die Säure, besonders beim Erwärmen, intensiv rosen-, dann purpurroth, ohne sie merklich zu lösen. Diese Reactionen, so wie auch die Zusammensetzung dieser Säure nähern sie der Erythrinsäure von Schunck und Stenhouse. Die Analysen dieses Körpers von Schunck stimmen damit fast ganz überein, während die von Stenhouse einen niederern Kohlenstoffgehalt ergeben. Nur das Verhalten derselben bei der trocknen Destillation und gegen Baryt weicht wesentlich von dem der Erythrinsäure ab. Es characterisirt sie als eine eigenthümliche Säure, welcher wir nach ihrem Ursprung den Namen Sinapinsäure ertheilen.

Sinkalin.

Zieht man die Formeln des Schwefelcyans und der Sinapinsäure von der des Schwefelcyansinapins ab, so bleibt ein

Rest $C^{16}H^{13}N$. Es mufste also noch ein Körper aufgesucht werden, der diese Elemente enthielt. Da die Formel so wie andere Umstände auf ein Alkaloïd deuteten, wurde hierzu der in Folgendem beschriebene Weg eingeschlagen:

Eine gröfsere Quantität reinen Sinapins wurde mit Barytwasser so lange erhitzt, bis sich alle Sinapinsäure als Barytsalz abgeschieden hatte. Die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure angesäuert wurde nun zur Entfernung des Schwefelcyans mit einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol versetzt, und von dem gebildeten Niederschlag von Schwefelcyankupfer abfiltrirt. Durch Zusatz von einem Ueberschufs von Baryt konnte nun die Schwefelsäure, das überschüssig zugesetzte Kupferoxyd, Eisenoxydul und Oxyd entfernt werden, so dafs nur Baryt und das aufzusuchende Alkaloïd in Lösung blieben. Nachdem nach vorhergegangener Filtration durch Einleiten von Kohlensäure auch dieser vollständig niedergeschlgen war, lieferte die abermals filtrirte, sehr alkalisch reagirende Flüssigkeit beim Verdampfen auf dem Wasserbad das kohlensaure Salz des gesuchten Alkaloïds als äufserst zerfliefsliche farblose Krystallmasse, welche durch Sättigen mit einer Säure unter stürmischer Kohlensäureentwicklung in das Salz dieser Säure überging. Um auf seinen Ursprung und seine stark basischen Eigenschaften hinzudeuten, nennen wir dasselbe einstweilen Sinkalin.

Man erhält das reine Sinkalin am leichtesten aus dem salzsauren Salz, indem man dasselbe mit reinem Silberoxyd digerirt, vom Chlorsilber und überschüssig zugesetztem Silberoxyd abfiltrirt und im Wasserbad oder luftleeren Raume verdunstet. Es stellt so dargestellt eine farblose oder schwach bräunliche Krystallmasse dar, welche an der Luft augenblicklich unter Erwärmung Wasser anzieht, zerfliefst und in kohlensäurehaltiger Luft in das kohlensaure Salz übergeht. Sein Verhalten gleicht in dieser Beziehung vollkommen dem des

Kalihydrats, dem es auch an Causticität kaum nachsteht. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und hinterläfst beim Erhitzen Kohle, während es den Geruch des Methylamins verbreitet. Die Dämpfe verbrennen mit Flamme. Es fällt alle Metalloxyde wie Kali, selbst Baryt, Kalk und Quecksilberoxyd nicht ausgenommen. Thonerde und Chromoxyd lösen sich im Ueberschufs und letzteres wird beim Erhitzen gefällt, wie aus einer kalischen Chromoxydlösung. Es löst Schwefel unter Bildung von Schwefelsinkalin und schwefelsaurem Salz. Die Lösung wird durch Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefelmilch gefällt.

Das Sinkalin, so wie seine Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Kohlensäure sind so zerfliefslich, dafs wir bei der geringen Menge von Material, das uns zu Gebot stand, auf deren Analyse verzichten mufsten. Dagegen eignen sich hierzu das Platin- und Goldsalz, die man durch Zusatz von Chlorgold und Chlorplatin zum salzsauren Sinkalin erhält.

Das Platindoppelsalz krystallisirt ausgezeichnet schön beim Verdampfen der Lösungen des salzsauren Sinkalins mit Chlorplatin in prachtvollen orangefarbenen Prismen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Bei sehr langsamem Verdunsten erhielt ich sechsseitige Tafeln von $\frac{1}{4}''$ Durchmesser, aber sehr geringer Dicke.

Das bei 110° getrocknete Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,3618 Substanz gaben 0,2617 CO^2 und 0,1584 HO.
II. 0,2741 Substanz gaben 0,1968 CO^2 und 0,126 HO.
III. 0,2768 Substanz gaben im Tiegel verbrannt 0,868 Pt.

Legt man bei der Berechnung das Verhältnifs des Platins zum Kohlenstoff zu Grund, so ergiebt sich aus den Zahlen die Berechnung :

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
C^{10}	60	19,34	19,73	19,58	—
H^{15}	15	4,83	5,16	5,10	—
N	14	4,73	—	—	—
O^2	16	4,96	—	—	—
Cl^3	106,5	34,33	—	—	—
Pt	98,7	31,81	—	—	31,36
		100,00.			

Das lufttrockene Salz verlor bei 110° 5,32 Wasser, entsprechend 2 HO.

Das Golddoppelsalz fällt aus der wässerigen Lösung als gelbes Krystallpulver nieder. Auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser, in dem es schwer löslich ist, ausgewaschen, krystallisirt es aus kochendem Wasser, das es leicht aufnimmt, beim Erkalten in federförmig vereinigten Krystallnadeln und Plättchen.

Bei 110° getrocknet gab es folgende Zahlen:

I. 0,3741 Substanz gaben 0,1870 CO^2 und 0,1141 HO.

II. 0,2317 Substanz gaben 0,1032 Au.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C^{10}	60	13,50	13,63	—
H^{15}	15	3,38	3,38	—
N	14	3,15	—	—
O^2	16	3,61	—	—
Cl^4	142	32,02	—	—
Au	196,7	44,34	—	44,54.

Die aus der Zusammensetzung des Platinsalzes berechnete Formel findet also in der Analyse des Goldsalzes ihre Bestätigung.

Alle Reactionen stellen dieses Alkaloïd, dessen Formel demnach $C^{10}H^{13}NO^3$ ist, in die vierte Reihe der Hofmann'-

schen Ammoniakbasen, worauf auch der Geruch nach Methylamin bei dessen Zersetzung deutet. Es unterscheidet sich aber von den bekannten Basen jener Reihe wesentlich durch den Sauerstoffgehalt des Gold- und Platinsalzes, da die entsprechenden Salze der Basen jener Reihe sauerstofffrei sind. Da nun die Natur der Zersetzungsproducte dieses Körpers hierüber Aufschluss verspricht, enthalte ich mich fernerer Betrachtungen, bis ich mir das nöthige Material verschafft haben werde, um das Studium dieser interessanten Verbindung fortzusetzen.

Sinapin.

Fasst man die Ergebnisse der Untersuchung der im Vorhergehenden beschriebenen Zersetzungsproducte des Schwefelcyansinapins zusammen, so erscheint dasselbe jedenfalls als ein Körper von sehr complicirter Zusammensetzung, dessen Zersetzung durch kochendes Barytwasser durch die Gleichung:

$$C^{34}H^{23}N^2S^2O^{10} + 3\ BaO = C^2NS^2Ba + C^{10}H^{15}NO^3 + C^{22}H^{10}O^8,\ 2\ BaO$$

ausgedrückt werden kann.

Es bleibt aber unentschieden, ob der Körper als sinapinsaures Salz einer aus Sinkalin und Schwefelblausäure gepaarten Basis, ähnlich dem Cyanharmalin von Fritzsche, oder dem Cyananilin von Hofmann anzusehen ist, oder ob er als die Schwefelcyanverbindung eines Alkaloïdes, das die Elemente des Sinkalins und der Sinapinsäure enthält, betrachtet werden muss. Für die Entscheidung dieser Frage ist es von grosser Wichtigkeit, dass zwei Modificationen des Schwefelcyan-Sinapins existiren, von denen die eine die Eisenoxydsalze sogleich röthet wie jede lösliche Schwefelcyanverbindung, während die andere Modification diese Reaction erst beim Erwärmen hervorbringt. Dieser Punkt, auf den mich Herr Professor Will aufmerksam machte, als ich ihm die im Vorigen enthaltenen

Thatsachen mittheilte, ist von allen früheren Bearbeitern übersehen worden und erklärt, warum einige Autoren dem Sinapin die Eigenschaft zuschreiben, die Eisenreaction hervorzubringen, während andere dieselbe läugnen.

Alle im Vorigen beschriebenen Versuche sind mit der die Eisensalze röthenden Modification angestellt. Dagegen zeigte eine mir von Herrn Prof. Will übergebene Probe der im Eingang besprochenen Krystalle, welche die Veranlassung zu der Untersuchung gaben, dieselbe nicht, ebensowenig das Schwefelcyan-Sinapin, welches aus dem durch kochenden Alkohol aus mit Aether erschöpftem Senf erhaltenen Extract zuerst beim Erkalten auskrystallisirt war, während nach dem Abdampfen die andere Modification krystallisirte und auch das aus der Mutterlauge durch Schwefelcyankalium Gefällte die Eisenoxydsalze röthete. Das die Eisenoxydsalze nicht röthende Schwefelcyansinapin zeigt nichtsdestoweniger gegen alle übrigen Reagentien, wie ich mich durch mehrfache Versuche überzeugte, durchaus das gleiche Verhalten, wie die anderen Modificationen. Leider machte Mangel an Material auch hier Analysen unmöglich, durch welche die Isomerie der beiden Modificationen nachzuweisen ist. Während das Verhalten der einen Modification gegen Eisenoxydsalze gegen die Ansicht spricht, als sey in dem Körper Schwefelcyan mit einem gepaarten Alkaloïd verbunden anzunehmen, deuten alle übrigen Reactionen dennoch darauf hin. Dafs durch salpetersaures Silberoxyd Schwefelcyansilber aus dem Schwefelcyansinapin gefällt werde, hat Dollfufs schon vor längerer Zeit als eine Beobachtung Will's angeführt. Letzterer theilte mir noch eine andere von ihm entdeckte Reaction mit, die ebenfalls beiden Modificationen angehört und am Schlagendsten zu beweisen scheint, dafs der Körper als Schwefelcyanverbindung eines gepaarten Alkaloïds, auf den der Name Sinapin übertragen werden mufs, zu betrachten ist.

Setzt man nämlich zu einer heifsen, concentrirten Lösung des Körpers in Alkohol von 90 pC. etwas concentrirte Schwefelsäure, so fällt nach dem Erkalten eine Verbindung in rectangulären Blättchen, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen, heraus, deren Eigenschaften und Zusammensetzung beweisen, dafs dieselbe ein saures Salz der Basis ist, als deren Schwefelcyanverbindung das Schwefelcyansinapin anzusehen ist. Sie läfst sich durch Auswaschen mit absolutem Alkohol vollständig von der in diesem gelöst bleibenden Schwefelblausäure und der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure befreien, und besitzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C^{32}H^{26}NO^{12}$, 2 SO^3, wie die folgenden Analysen ergeben.

I. 0,5665 Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,9762 CO^2 und 0,3250 HO.

II. 0,4168 Substanz gaben mit BaCl gefällt 0,2407 BaO SO^3.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C^{32}	192	47,06	46,99	—
H^{26}	26	6,37	6,37	—
N	14	3,43	—	—
O^{12}	96	23,53	—	—
2 SO^3	80	19,61	—	19,82
	408	100,00.		

Die Bildung dieses Salzes wird also durch die Gleichung: $C^{34}H^{25}N^2S^2O^{10} + 2\,HO + 2\,SO^3 = C^{32}H^{26}NO^{12}$, 2 $SO^3 + C^2NS^2H$ oder $= C^{32}H^{25}NO^{11}SO^3$, $HOSO^3 + C^2NS^2H$.

Im krystallisirten Zustand enthält es noch 4 Atom Krystallwasser, die es bei 110° verliert.

Das Salz reagirt stark sauer, ist leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, aus dem es beim Erkalten gröfstentheils auskrystallisirt, fast unlöslich in Aether.

Ich hoffte durch ein Alkali daraus die Basis in reinem Zustand abscheiden zu können, allein alle Versuche scheiterten an deren leichter Zersetzbarkeit.

Setzt man zu dem sauren schwefelsauren Sinapin Barytwasser, so wird sogleich schwefelsaurer Baryt gefällt. Sobald man so viel schwefelsauren Baryt zugesetzt hat, dafs alles saure Salz in neutrales übergegangen ist, färbt der nächste Tropfen Barytwasser die vorher farblose Lösung intensiv gelb. Hat man die Menge des bis zu diesem Punkt zugesetzten Barytwassers durch die Bürette bestimmt, so bedarf es nur nochmals des Zusatzes der gleichen Menge von Barytwasser, um die Schwefelsäure abzuscheiden. Man erhält so eine fast reine Lösung der Base, aus der man etwa einige Tropfen überschüssiges Barytwasser durch Schwefelsäuae oder einen geringen Rest dieser durch Barytwasser entfernen kann. Die so dargestellte reine Lösung des Sinapins ist intensiv gelb, so dafs eine sehr geringe Spur derselben hinreicht, grofse Mengen Flüssigkeit zu färben. Dieselbe reagirt deutlich alkalisch und fällt aus vielen Metallsalzen die Oxyde; Quecksilberoxydsalze geben einen gelben Niederschlag, Kupferoxydsalze einen grünen, Silbersalze einen graubraunen. Beim Stehen an der Luft oder Erhitzen zeigen diese Niederschläge dieselben Reductionserscheinungen wie die Salze der Sinapinsäure. Aus Goldchlorid wird metallisches Gold gefällt.

Beim Verdunsten der Lösung des Sinapins geht die Farbe der Lösung durch grün und roth in braun über, während ein nicht krystallinischer Rückstand bleibt. Sie verhält sich in dieser Beziehung gerade wie die eines sinapinsauren Salzes. Durch Zusatz von Alkohol oder Aether läfst sich daraus kein Sinapin abscheiden, da es in Aether schwer löslich, dem Wasser nicht entzogen wird, und auch durch Alkohol keine Fällung erleidet.

Versucht man die Abscheidung der Base durch Behandlung des schwefelsauren Salzes mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, so scheint das Sinapin mit diesem eine Verbindung einzugehen. Es entsteht nämlich eine gallertartige, bleihaltige Verbindung, die sich in kochendem Wasser etwas löst. Dieselbe Verbindung scheint auch beim Kochen von fein geriebener Bleiglätte mit Schwefelcyansinapin zu entstehen, und deutet auf die analoge Constitution beider Körper. Kocht man die Lösung des sauren schwefelsauren Sinapins mit einem Ueberschufs von Barytwasser oder Kali, so zerfällt es augenblicklich in sinapinsaures Salz und Sinkalin.

Die Salze des Sinapins sind farblos und nicht so leicht zersetzbar, als die Basis im freien Zustand. Das neutrale schwefelsaure Salz erhält man, wie schon oben angeführt wurde, durch Sättigung des zweiten Aequivalentes Schwefelsäure des sauren Salzes mit Barytwasser, Filtration und Verdampfen der farblosen Lösung. Es stellt eine farblose, äufserst leicht lösliche Krystallmasse dar, aus deren Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Chlorbarium oder salpetersaurem Baryt das salzsaure und salpetersaure Sinapin erhalten werden kann. Beide krystallisiren beim Verdampfen in feinen, äufserst leicht löslichen Nadeln. Erwärmt man eines dieser Salze mit einer Lösung von Schwefelcyankalium, so krystallisirt nach dem Erkalten regenerirtes Schwefelcyansinapin mit allen seinen Eigenschaften heraus. Beim Vermischen der salzsauren Lösung mit Chlorplatin fällt sogleich ein harzartiger Niederschlag zu Boden. Beim geringsten Erwärmen zersetzt sich dieser unter Bräunung und Fällung eines neuen flockigen Niederschlags.

Das salpetersaure Sinapin kann auch erhalten werden, wenn man eine kochende Lösung von Schwefelcyansinapin durch salpetersaures Silberoxyd fällt. Es entsteht dabei Schwefelcyansilber und das genannte Salz. Den Punkt, bei welchem alles Schwefelcyansilber gefällt ist, erkennt man sehr leicht,

indem bei Zusatz von mehr salpetersaurem Silberoxyd, als dem vorhandenen Schwefelcyan entspricht, sogleich Reduction des Silberoxyds durch das Sinapin erfolgt.

Diese Versuche beseitigen jeden Zweifel über die Natur des Sinapins. Sie beweisen, dafs es ein Alkaloïd ist, welches aus beiden Modificationen des Schwefelcyansinapins durch alle Reagentien in Form von Salzen abgeschieden werden kann, welche aus Schwefelcyanverbindungen die Schwefelblausäure frei machen oder in unlösliche Form überführen, wenn nur die Gegenwart von freiem Alkali, die die Basis abscheidet und zersetzt, vermieden wird.

Es ist aber das Sinapin selbst unter allen bekannten Basen die am leichtesten zersetzbare, bei der deren Zusammensetzung aus einer Säure und einer wieder gepaarten Base aufs Schlagendste hervortritt. Bei Darstellung von organischen Basen pflegen wir im Allgemeinen den Weg einzuschlagen, dafs wir dieselben durch Alkalien aus ihren Verbindungen abscheiden. Es erregt nun das Sinapin Zweifel, ob nicht ein Theil jener Basen, besonders wenn sie nicht mehr die Eigenschaften besitzen, die dem Körper eigen sind, aus welchem sie erhalten werden, schon ähnliche Zersetzungsproducte sind. Das Schwefelcyankalium, das mit so vielen Basen schwere oder unlösliche Verbindungen eingeht, könnte in einzelnen solcher Fälle zur Abscheidung der wahren Basen benutzt werden. Endlich deutet auch die Entstehung des fixen Sinkalins darauf hin, dafs diejenigen Körper, welche wir durch Destillation mit Kali aus anderen Alkaloïden erhalten, gewifs nicht immer die nächsten Glieder der Zersetzung sind.

Die von den verschiedenen Bearbeitern des Schwefelcyansinapins demselben zugetheilten Eigenschaften finden in vorstehender Untersuchung fast alle ihre Erledigung, indem sie theils in den Reactionen der Schwefelblausäure, theils in den Zersetzungen der Sinapinsäure begründet sind, theils

auch durch die Existenz der beiden Modificationen bedingt sind; nur wenige Angaben ergeben sich als ganz irrig, wie das Auftreten von Cyanwasserstoff oder Senföl unter den Zersetzungsproducten. Am genauesten sind die Eigenschaften des Körpers, abgesehen hiervon, von Henry u. Garot und von Winckler beschrieben, welcher letztere besonders das Verhalten des Körpers gegen Metallsalze sehr genau beschrieben hat.

Eine von den früheren Bearbeitern besonders hervorgehobene Frage bleibt aber auch jetzt noch zu entscheiden, nämlich das Verhalten des Sinapins gegen Emulsin oder Synaptase. So viele Versuche ich bis jetzt auch über diesen Punkt angestellt habe, so gaben dieselben doch bis jetzt noch keine genügenden Resultate. Nur so viel scheint mir daraus mit Sicherheit hervorzugehen, dafs der gelbe Senf noch eine andere schwefelhaltige und zwar daran reiche Verbindung enthält, wie diefs schon Simon gefunden hat. Diese scheint es zu seyn, welche bei der Darstellung des Schwefelcyansinapins so leicht seine Zersetzung begleitet oder bedingt. Diese scheint bei der Bildung des scharfen Stoffs und vielleicht auch bei der Senfölbildung eine viel wichtigere Rolle zu spielen, als das Schwefelcyansinapin, das man, wenn man es auch längere Zeit mit Emulsin in Berührung erwärmt hat, durch geeignete Behandlung fast vollständig wieder erhalten kann.

Ueber einige Salze und Zersetzungsproducte der Pyromekonsäure;

von *James Brown.*

Die Pyromekonsäure wurde von Sertürner entdeckt und lange als sublimirte Mekonsäure betrachtet, bis Robiquet

1832 die Mekonsäure, aus welcher sie gebildet wird, erhielt und nachwies, dafs die aus dem Opium dargestellte Säure ein von der sublimirten verschiedenes Verhalten zeige; er stellte das Bleisalz der letzteren dar, und leitete aus der Analyse desselben die Formel PbO, $C_{10}H_2O_8$ ab. Liebig machte darauf aufmerksam, dafs die Pyromekonsäure dieselbe Zusammensetzung habe, wie die Brenzschleimsäure, und hielt es für wahrscheinlich, dafs diese beiden Säuren identisch seyen. Diese Vermuthung wurde aber von Stenhouse in einer eigenen Abhandlung über diesen Gegenstand zurückgewiesen, und ich werde öfters Gelegenheit haben auf, diese Arbeit zurückzukommen.

Die bei der folgenden Untersuchung angewandte Pyromekonsäure wurde durch Destillation der unreinen Mekonsäure bei einer Temperatur von 260° bis 315° erhalten; zur Darstellung der letzteren diente roher mekonsaurer Kalk, welcher zweimal mit Salzsäure behandelt wurde, und seinem Zwecke hinreichend entsprach, obgleich er stark gefärbt war. Zur Reinigung der Pyromekonsäure, die bei ihrer ersten Sublimation die Form einer öligen, halbflüssigen Masse besitzt, empfiehlt Stenhouse Pressen zwischen Lagen von Filtrirpapier, nochmalige Destillation und öfteres Krystallisiren aus kochendem Alkohol. Ich selbst fand, dafs einfaches Pressen und Sublimation bei einer verhältnifsmäfsig niedrigen Temperatur in einem cylindrischen Glasgefäfs, welches mit einer Anzahl von Querscheidewänden von Filtrirpapier versehen war, hinreichte, um die Säure farblos und rein genug zur Bereitung aller ihrer Salze und Zersetzungsproducte darzustellen.

Man erhält die Säure so in schönen grofsen durchsichtigen Tafeln, die sich sowohl in der Wärme, als in der Kälte in Wasser und Alkohol leicht lösen, aus welchen Lösungen sie dann in ziemlich grofsen vierseitigen Prismen wieder auskrystallisirt. Gegen Lackmuspapier reagirt sie schwach sauer,

und behält diese Reaction selbst nach dreimaligem Krystallisiren aus siedendem Wasser. Die Säure verflüchtigt sich bei 100° vollständig; eine Portion, die etwa vierzehn Stunden lang dieser Temperatur ausgesetzt war, war nach dieser Zeit gänzlich verschwunden. Diese Eigenschaft der Pyromekonsäure kann als eine Probe auf ihre Reinheit von Paramekonsäure dienen, mit welcher sie bei der ersten Sublimation immer vermischt ist, indem die letztere zu ihrer Verflüchtigung einer viel gröfseren Hitze bedarf. Die Pyromekonsäure giebt, wie bekannt, mit Eisenoxydsalzen eine tiefrothe Färbung, und bildet mit den Chloriden des Calciums, Bariums und Mangans, oder mit schwefelsaurer Magnesia, weder in der Hitze noch in der Kälte, selbst bei Zusatz von etwas Ammoniak, eine Fällung. Mit Quecksilberchlorid erhält man nach einiger Zeit einen weifsen, amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen wieder löst. Behandelt man eine heifse wässerige Lösung der Pyromekonsäure mit starkem kaustischem Kali im Ueberschufs, und läfst sie einige Stunden stehen, so fangen bald Krystalle sich zu bilden an, in welchen man bei der Untersuchung die unveränderte Säure wieder erkennt. Ein ähnlicher Versuch wurde mit Ammoniak gemacht, allein er hatte denselben Erfolg: in beiden Fällen wurde die Flüssigkeit beinahe schwarz.

Um der Reinheit der Säure versichert zu seyn, wurde sie nach einer einmaligen Sublimation im leeren Raume getrocknet und analysirt:

5,74 Grains der Substanz gaben 11,113 Grs. Kohlensäure und 1,905 Grs. Wasser.

Dieses giebt in 100 Theilen:

		berechnet	gefunden
C_{10}	60	53,57	53,23
H_4	4	3,57	3,71
O_8	48	42,86	43,06
	112	100,00	100,00

und die Formel der Säure ist daher $C_{10}H_4O_8 + HO$.

Pyromekonsaurer Baryt. — Man erhält den pyromekonsauren Baryt, wenn man eine warme ammoniakalische Lösung der Pyromekonsäure mit essigsaurem Baryt zusammenbringt; das Salz setzt sich dann nach kurzer Zeit in Gestalt von kleinen, farblosen, seideartigen Nadeln ab. In verdünnten Lösungen erscheinen sie nicht sogleich, sondern fangen erst an sich zu bilden, wenn die Lösungen einige Zeit gestanden haben, und nehmen dann sehr schnell zu. Der pyromekonsaure Baryt ist von allen erdigen Salzen dieser Säure am leichtesten in Wasser löslich; 181,90 Grains einer bei 15°,5 gesättigten Lösung gaben, bei 100° verdampft, einen Rückstand von 4,50 Grains = 2,50 pC. Er löst sich nur schwach in Alkohol. Er reagirt, wie alle pyromekonsauren Salze, stark alkalisch, und giebt mit Eisenchlorid eine schwache rothe Färbung, welche deutlicher wird, wenn man statt einer Lösung des Salzes die Krystalle anwendet. Beim Verdunsten im leeren Raume setzt sich das Salz in kurzen Prismen von gelblicher Farbe ab. Setzt man es einer Temperatur von 100° aus, so verliert es Nichts an Gewicht, allein wenn man es stärker erhitzt, verbrennt es mit einer schwachen Feuererscheinung, ohne vorher zu schmelzen. Die Analyse des Salzes, welches zu diesem Zwecke mit Alkohol vollständig ausgewaschen und bei 100° getrocknet wurde, gab folgende Resultate:

4,81 Grains der Substanz gaben 5,55 Grs. Kohlensäure und 1,06 Grs. Wasser.

4,33 Grs. der Substanz gaben 2,24 Grs. kohlensauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	31,82	31,46
H_4	4	2,12	2,43
O_6	48	25,47	25,56
BaO	76,55	40,59	40,55
	188,55	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung des Salzes wird demnach durch die Formel $BaO, C_{10}H_3O_5 + HO$ ausgedrückt.

So wie dieses, wurden auch alle übrigen Salze der Pyromekonsäure zum Behuf der Analyse bei 100° getrocknet.

Pyromekonsaurer Strontian. — Wenn man eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Strontian mit einer eben solchen von Pyromekonsäure, die ammoniakalisch gemacht ist, vermischt, so entsteht sogleich ein Niederschlag von kleinen, seideartigen Nadeln, welche durch Auflösen in Wasser in sternförmigen Gruppen von gelblicher Farbe erhalten werden. Das durch Fällung erhaltene Salz ist farblos, in Wasser und in Alkohol in der Kälte schwach, in der Wärme leichter löslich, und reagirt stark alkalisch. 224 Grains der wässerigen, bei 20° gesättigten Lösung gaben beim Verdampfen bei 100° 3,00 Grains Rückstand = 1,3 pC. Das Salz verliert bei 100° Nichts an Gewicht und schmilzt bei höherer Temperatur nicht, allein es brennt mit einer schwachen Explosion.

Die Substanz wurde zur Analyse sorgfältig ausgewaschen; der Strontian wurde als kohlensaures Salz bestimmt.

5,875 Grains der Substanz gaben 7,79 Grs. Kohlensäure und 1,35 Grs. Wasser.

7,97 Grs. der Substanz gaben 3,58 Grs. kohlensauren Strontian.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	36,63	36,16
H_4	4	2,44	2,74
O_6	48	29,31	29,61
SrO	51,78	31,62	31,49
	163,78	100,00	100,00.

Nach dieser Analyse besitzt das Salz die Formel:

$$SrO, C_{10}H_3O_5 + HO.$$

Pyromekonsaurer Kalk. — Man erhält dieses Salz in der Form von kleinen, farblosen, seideartigen Nadeln, wenn man einer Lösung von essigsaurem Kalk im Ueberschufs eine warme ammoniakalische Lösung von Pyromekonsäure zusetzt. Es ist in kochendem Alkohol schwach löslich, etwas leichter in Wasser, aus welchem es sich bei allmäligem Erkalten der Lösung in Krystallen von beträchtlicher Gröfse absetzt. 341 Grains der wässerigen, bei 15°,5 gesättigten Lösung gaben 1,08 Grs. Rückstand bei 100° = 0,31 pC. Die Analyse gab folgende Resultate :

6,15 Grains der Substanz gaben 10,26 Grs. Kohlensäure und 1,56 Grs. Wasser.

6,34 Grains der Substanz gaben 2,34 Grs. kohlensauren Kalk.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	42,85	42,94
H_4	4	2,85	2,60
O_6	48	34,30	34,02
CaO	28	20,00	20,44
	140	100,00	100,00.

Der Zusammensetzung dieses Salzes entspricht die Formel:

$$CaO,\ C_{10}H_2O_5 + HO.$$

Pyromekonsaure Magnesia. — Eine warme wässerige Lösung von Pyromekonsäure giebt mit essigsaurer Magnesia einen weifsen, amorphen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag. Das Salz gleicht in seinem Verhalten genau den übrigen pyromekonsauren Salzen. Es verliert bei 100° Nichts an Gewicht. Die Analyse, wobei die Magnesia durch Glühen des Salzes und Wägen des Rückstandes bestimmt wurde, gab folgende Resultate :

4,925 Grains der Substanz gaben 8,735 Grs. Kohlensäure und 1,235 Grs. Wasser.

4,595 Grains der Substanz gaben 0,76 Grs. Magnesia.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	48,51	48,37
H_8	3	2,41	2,76
O_5	40	32,37	32,34
MgO	20,67	16,71	16,53
	123,67	100,00	100,00.

Nach dieser Analyse hat dieses Salz die Formel MgO, $C_{10}H_3O_5$, und es scheint demnach das einzige erdige Salz der Pyromekonsäure zu seyn, welches kein Wasser enthält.

Pyromekonsaures Bleioxyd. — Wird eine warme concentrirte Lösung der Pyromekonsäure ammoniakalisch gemacht und zu essigsaurem Bleioxyd gesetzt, so bildet sich augenblicklich ein Niederschlag, der aus einem dichten krystallinischen Pulver besteht, welches bei heftigem Umrühren der Flüssigkeit rasch zunimmt. Dieses Salz ist, wie schon erwähnt wurde, von Robiquet dargestellt und analysirt worden; derselbe erhielt es, indem er einer heifsen Lösung von Pyromekonsäure Bleioxydhydrat zusetzte. Er fand, dafs es wasserfrei war und die Formel PbO, $C_{10}H_3O_5$ besafs. Die Krystalle erfordern zu ihrer Auflösung eine ziemlich grofse Menge heifsen Wassers; in Alkohol sind sie sowohl in der Wärme als in der Kälte noch weniger leicht löslich. Das gefällte Salz ist farblos, allein wenn es dem hellen Tageslichte nur kurze Zeit ausgesetzt ist, wird es schnell gelb. Bei 100° nimmt es an Gewicht nicht ab, selbst wenn es drei bis vier Stunden dem Einflusse dieser Temperatur ausgesetzt bleibt.

Für die Analyse wurde das Blei als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt, indem man das Salz mit einigen Tropfen starker Schwefelsäure glühte. Die Analyse ergab folgende Resultate:

5,48 Grains der Substanz gaben 5,65 Grs. Kohlensäure und 0,815 Grs. Wasser.

5,29 Grains der Substanz gaben 3,74 Grs. schwefelsaures Bleioxyd.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	27,94	28,12
H_3	3	1,39	1,65
O_5	40	18,77	18,21
PbO	111,56	51,90	52,02
	214,56	100,00	100,00.

Das Bleisalz erhält hiernach die Formel PbO, $C_{10}H_3O_5$.

Pyromekonsaures Kupferoxyd. — Wenn man schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak mit einer warmen wässerigen Lösung von Pyromekonsäure zusammenbringt, so entsteht sogleich ein Niederschlag von pyromekonsaurem Kupferoxyd in glänzenden grünen, krystallinischen Nädeln, welche sehr brüchig und leicht pulverisirbar sind. Stenhouse hat dieses Salz ebenfalls untersucht; er stellte es dar, indem er die Säure mit Kupferoxydhydrat kochte und die filtrirte Lösung erkalten liefs. Die Krystalle brauchen eine ziemlich grofse Menge heifsen Wassers zu ihrer Lösung; in kaltem Wasser oder Alkohol sind sie nur sehr schwach löslich. Das Kupfer wurde als Oxyd bestimmt, indem man das Salz zum Rothglühen erhitzte und dann den Rückstand mit Salpetersäure glühte. Es verliert bei 100° Nichts an Gewicht.

6,00 Grains der Substanz gaben 1,66 Grs. Kupferoxyd.

Dieses auf die Gewichtsmenge der verbrauchten Substanz berechnet, giebt 27,66 pC. Kupferoxyd, während die der Formel CuO, $C_{10}H_3O_5$ entsprechende Menge 27,79 pC. beträgt.

Pyromekonsaures Eisenoxyd. — Stenhouse bemerkt in seiner oben erwähnten Abhandlung, dafs sich die Pyromekonsäure beim Kochen mit Eisenoxydhydrat, und ebenso mit schwefelsaurem Eisenoxyd, mit dem Oxyde verbindet und ein braunrothes Pulver bildet, welches neutral in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist. Man kann diesen Körper ebenfalls,

und vielleicht noch zweckmäfsiger, darstellen, wenn man einer heifsen concentrirten Lösung der Säure in Wasser Eisenchlorid zusetzt; es erscheinen dann allmälig zinnoberrothe Krystalle, die sich fest an die Wände und den Boden des Gefäfses ansetzen.

Das Verhalten dieses Salzes ist von Stenhouse so vollständig beschrieben worden, dafs kein weiteres Eingehen darauf nöthig ist.

Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd keine Fällung mehr gab; dann wurde die Analyse auf die gewöhnliche Weise gemacht.

6,53 Grains der Substanz gaben 1,32 Grs. Eisenoxyd.

Der hieraus berechnete Procentgehalt an Eisenoxyd beträgt 20,21 pC., während die Formel Fe_2O_3, 3 $C_{10}H_4O_5$ 20,56 pC. verlangt.

Zersetzungsproducte der Pyromekonsäure. — Wenn man einige Krystalle der Pyromekonsäure in der Kälte mit starker Salpetersäure befeuchtet, so nehmen sie sogleich ein weifses gelatinöses Aussehen an und bald entwickeln sich Blasen von salpetriger Säure. Erwärmt man mäfsig, so wird der Procefs aufserordentlich heftig und bleibt so, selbst wenn man die Einwirkung der Hitze unterbricht, und es findet gleichzeitig eine Production von Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure Statt. Schwefelsäure hat in der Kälte keine Einwirkung auf Pyromekonsäure, allein bei gelindem Erwärmen wird die letztere zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, aus welcher sich beim Erkalten die Pyromekonsäure wieder absetzt. — In der Absicht, eine Substitutionsverbindung mit Chlor zu erhalten, wurden mehrere Versuche angestellt, indem man Chlor in eine Lösung von Pyromekonsäure einleitete, allein dieselben hatten keinen Erfolg, da das Chlor zu heftig auf die Säure einwirkte. Es trat immer vollständige Zersetzung ein, und man entdeckte

in der Flüssigkeit Oxalsäure, obwohl nicht in grofser Menge. — Ich will hier noch erwähnen, dafs mir die Bildung eines Aethers mit Pyromekonsäure, welche ich dadurch zu erreichen strebte, dafs ich trockenes Salzsäuregas durch eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol streichen liefs, mifsglückte. Die Krystalle, welche sich aus der Flüssigkeit absetzten, erwiesen sich bei der Analyse als der unveränderten Säure angehörig.

Einwirkung des Broms auf Pyromekonsäure. — Setzt man Bromwasser zu einer starken wässerigen Lösung von Pyromekonsäure, wobei die letztere im Ueberschufs bleibt, so wird dieses schnell aufgenommen und es bleibt eine farblose Flüssigkeit, welche nach einstündigem Stehen oder noch früher eine neue Säure, Brompyromekonsäure, in schönen kleinen, farblosen Prismen absetzt. Bei einem Versuche, wo ein grofser Ueberschufs von Brom genommen wurde, unterblieb die Bildung der neuen Säure selbst nach sehr langem Stehenlassen der Flüssigkeit; es wurde nun mehr Brom zugesetzt, allein immer erschienen keine Krystalle. Die Lösung, welche eine gelbliche Farbe angenommen hatte, wurde bis auf ein kleines Volum verdampft, allein auch jetzt erfolgte die Bildung der neuen Säure nicht; die Lösung war nun vollkommen schwarz geworden und es fand sich Oxalsäure in der Flüssigkeit.

Die bei der Einwirkung einer mäfsigen Quantität Brom erhaltenen Krystalle wurden, nachdem sie mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen waren, analysirt, wobei man folgende Resultate erhielt :

4,97 Grains der Substanz gaben 5,82 Grs. Kohlensäure und 0,925 Grs. Wasser.

4,845 Grains der Substanz gaben, mit Kalk verbrannt, 4,71 Grs. Bromsilber.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	31,70	31,93
H_3	3	1,58	2,05
O_8	48	25,65	24,68
Br	78,26	41,07	41,34
	189,26	100,00	100,00.

Diese Analyse zeigt, dafs die Krystalle einer Säure angehören, welche durch die Substitution eines Aequivalents Wasserstoff der Pyromekonsäure durch ein Aequivalent Brom gebildet ist.

Diese Säure besitzt eine geringe Löslichkeit in kaltem, eine etwas gröfsere in heifsem Wasser, und röthet Lackmuspapier schwach. In kochendem Alkohol löst sie sich leicht und krystallisirt aus dieser Lösung in schönen faserigen Tafeln aus, an deren Stelle man, wenn die Abkühlung sorgfältig geleitet wird, kurze Prismen erhält. Die Säure giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief purpurrothe Farbe, welche von dem durch die ursprüngliche Säure hervorgebrachten Roth ganz verschieden ist. Salpetersäure zersetzt sie unter Aufbrausen, allein Schwefelsäure löst sie ohne ersichtliche Zersetzung. Der trocknen Destillation unterworfen, schmilzt die Säure und schwärzt sich dann, wobei Bromwasserstoffsäure in grofser Menge entwickelt wird. Läfst man die Hitze länger einwirken, so fängt eine weifse, krystallinische Substanz an sich in dem kalten Theil des Rohres zu sammeln, allein ihre Menge war zu gering, um eine Untersuchung zu erlauben. Die Säure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, und reducirt beim Kochen das Oxyd nicht zu metallischem Silber. Sie bewirkt in Lösungen von Chlorbarium, Chlorcalcium oder schwefelsaurer Magnesia, selbst bei Gegenwart von Ammoniak, keine Fällung. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak erhält man zwar in der Kälte keine Reaction, allein beim

Erhitzen entsteht ein Niederschlag, der eine bläuliche Färbung besitzt.

Die Brompyromekonsäure ist, wie die Pyromekonsäure, eine einbasische Säure, indem sie nur Eine Reihe von Salzen bildet.

Das zur Controle der Analyse und zur Bestimmung der Sättigungscapacität der Säure benutzte Salz war das Bleioxydsalz derselben.

Brompyromekonsaures Bleioxyd. — Eine warme alkoholische Lösung der Säure giebt mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag von kleinen, dichten, krystallinischen Nadeln, welche sich schnell auf den Boden des Gefäfses niedersetzen. Das Umkrystallisiren des Salzes war wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und Alkohol unmöglich, und man mufste sich daher auf sorgfältiges Auswaschen mit Alkohol beschränken. Man kann dieses Salz auch darstellen, indem man wässerige Lösungen der Säure und des essigsauren Bleioxyds unter Zusatz von Ammoniak anwendet, allein das in diesem Falle erhaltene Product ist sehr stark gefärbt.

Das Blei wurde als schwefelsaures Bleioxyd durch Glühen des Salzes mit Schwefelsäure bestimmt. Das Salz verlor bei 100° Nichts an Gewicht.

7,34 Grains der Substanz gaben 5,54 Grs. Kohlensäure und 0,56 Grs. Wasser.

4,68 Grains der Substanz gaben 2,29 Grs. schwefelsaures Bleioxyd.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	19,91	20,57
H_3	3	0,99	0,85
O_6	48	16,19	—
Br	78,26	26,01	—
PbO	111,56	36,90	36,48
	300,82	100,00.	

Nach dieser Analyse wird die Zusammensetzung des Salzes durch die Formel $PbO, C_{10}H_3BrO_5 + HO$ ausgedrückt.

Es ist mir gelungen, auch ein Substitutionsproduct mit Jod zu erhalten, dessen Darstellungsweise von der beschriebenen etwas abweicht, und die ich in einer späteren Abhandlung genauer mittheilen werde.

Ich gebe zum Schlufs eine Uebersicht der in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen und ihrer Formeln.

Pyromekonsäure		$C_{10}H_2O_5 + HO$.
Pyromekonsaurer	Baryt	$BaO, C_{10}H_2O_5 + HO$.
„	Strontian	$SrO, C_{10}H_2O_5 + HO$.
„	Kalk	$CaO, C_{10}H_2O_5 + HO$.
Pyromekonsaure	Magnesia	$MgO, C_{10}H_2O_5$.
Pyromekonsaures	Bleioxyd	$PbO, C_{10}H_2O_5$.
„	Kupferoxyd	$CuO, C_{10}H_2O_5$.
„	Eisenoxyd	$Fe_2O_3, 3\ C_{10}H_2O_5$.
Brompyromekonsäure		$C_{10}H_2BrO_5 + HO$.
Brompyromekonsaures	Bleioxyd	$PbO, C_{10}H_2BrO_5 + HO$.

Diese Versuche wurden in dem Laboratorium des Herrn Dr. Anderson ausgeführt, dem ich hiermit für seine freundliche Unterstützung meinen Dank ausdrücke.

Untersuchungen über das Stibmethylium und seine Verbindungen;

von *Hs. Landolt* *).

In der letzten Abhandlung **) über das Stibmethyl wurde dargethan, dafs bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Antimon-

*) Aus Nr. 72, 73 und 74 der Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich vom Verfasser mitgetheilt.

**) Diese Annalen LXXVIII, 91. D. R.

kalium nicht allein das Stibmethyl $SbMe_3$, sondern auch noch ein anderer Körper, $SbMe_4$, welchen ich Stibmethylium genannt habe, in Verbindung mit Jod gebildet werden kann, und welches Jodstibmethylium durch Vereinigung von 1 At. Stibmethyl mit 1 At. Jodmethyl entsteht. Es wurde gezeigt, dafs dieses Stibmethylium ganz wie ein organisches Radical sich verhält, und mit O, S, Cl, J, den Säuren etc. Verbindungen bilden kann, welche vollständig mit den entsprechenden Kalium- oder Ammoniumverbindungen verglichen werden können. Eine vollständigere Untersuchung dieser Stibmethyliumverbindungen soll nun Gegenstand vorliegender Abhandlung seyn.

Als Material zur Darstellung der Stibmethyliumverbindungen dient das Jodstibmethylium, welches auf folgende Weise erhalten wird: Ein Gemenge von fein gepulvertem Antimonkalium und Quarzsand wird in kleine Kolben gebracht, und darauf soviel Jodmethyl *) gegossen, als dient um die Masse

*) Das Jodmethyl wird sehr leicht durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Holzgeist erhalten. Der Holzgeist mufs etwas wasserhaltig seyn, indem sonst durch die zu starke Erhitzung ein grofser Theil von Jodmethyl verloren geht. Läfst man den Kolben dann stehen, so sammelt sich das Jodmethyl unten an; die überstehende Flüssigkeit, welche noch Holzgeist enthält, kann abgegossen, und aufs neue mit Jod und Phosphor behandelt werden. Man destillirt hierauf mit Wasser, und setzt zu dem Destillate so lange Jod, als noch eine Entfärbung eintritt. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Rectificiren über Chlorcalcium erhält man dann das Jodmethyl rein. Zu bemerken ist, dafs es nicht nothwendig ist, ein vollkommen reines Jodmethyl zur Darstellung des Jodstibmethyliums anzuwenden; eine geringe Menge Xylit, Aceton etc. im Holzgeist hat den Erfahrungen zufolge keinen Einflufs auf die Reinheit der Stibmethyliumverbindungen. Das angewandte Jodmethyl zeigte folgende Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	8,7	9,4
Wasserstoff	2,2	2,3
Jod	89,1	88,3
	100,0	100,0.

gehörig zu durchfeuchten. Bringt man sodann den Kolben, welcher sich immer mehr oder weniger stark erhitzt, mit dem von den Herren Prof. Löwig und Schweizer in ihrer Abhandlung über das Stibäthyl beschriebenen Apparat, durch welchen vorher längere Zeit Kohlensäure geleitet wird, in Verbindung, so geht zuerst überschüssiges Jodmethyl über, und nahher beim Erhitzen des Kolbens Stibmethyl. Diese Operation wird mit weitern Kolben wiederholt. In der Vorlage finden sich dann zwei Flüssigkeiten, die untere ist Stibmethyl ($SbMe_3$), die obere Jodmethyl (MeJ), nach kurzer Zeit aber vereinigen sich beide, und bilden Jodstibmethylium ($SbMe_4J$) als weifse krystallinische, oft steinharte Masse. Man löst diese in warmem Wasser, trennt das gewöhnlich noch beigemengte überschüssige Jodmethyl, und läfst die Lösung langsam auf dem Wasserbade verdampfen, wobei das Jodstibmethylium in ausgezeichnet schönen grofsen Krystallen herauskrystallisirt.

Stibmethylium.

Das reine Radical konnte bis jetzt noch nicht mit Gewifsheit dargestellt werden. Um es zu erhalten, sind folgende Versuche, die jedoch aus Mangel an Material unterbrochen werden mufsten, angestellt worden : Fein geriebenes Jodstibmethylium wurde mit einem Ueberschufs von gepulvertem, und mit etwas Quarzsand vermischtem Antimonkalium in einem Kolben durcheinander geschüttet, wobei die Luft sorgfältig abgehalten werden mufste, indem sonst eine Entzündung eintrat. Hierauf brachte man den Kolben mit demselben Apparat, welcher zur Darstellung des Jodstibmethyliums benutzt worden war, in Verbindung und erhitzte. Es ging zuerst Wasser über, welches vom Antimonkalium herrührte, das dasselbe während des Pulverns an sich gezogen hatte, und nachher beim stärkern Erhitzen eine ölige, schwach gelblich gefärbte

Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden der Vorlage ansammelte.

Das erhaltene ölige Product zeigte viele Aehnlichkeit mit dem Stibmethyl. Es war wie dieses schwerer als Wasser, und schien darin in geringem Grade löslich zu seyn. Wurde es mit der Luft in Berührung gebracht, so trat momentan eine Entzündung ein, unter Abscheidung eines weifsen Rauchs, welcher bei der Verdichtung ein weifses, in Wasser theilweise lösliches Pulver gab. Die Lösung reagirte schwach alkalisch. Der Geruch dieser Flüssigkeit war ebenfalls dem des Stibmethyls vollkommen ähnlich. — Zu einer entscheidenden Elementaranalyse reichte die geringe Quantität, welche erhalten wurde, nicht hin.

Die Zusammensetzung des Stibmethyliums ergiebt sich aus den Analysen seiner Verbindungen. Es besteht aus :

8 At. Kohlenstoff	48	25,40
12 At. Wasserstoff	12	6,35
1 At. Antimon	129	68,25
	189	100,00.

Seine Formel ist : $Sb\,C_8H_{12} = Sb\,Me_4$.

Verbindungen des Stibmethyliums.

Das Stibmethylium erscheint in seinen Verbindungsverhältnissen so vollständig wie ein Metall, wie Kalium oder Ammonium, dafs eine gröfsere Analogie kaum möglich ist. Es verbindet sich mit 1 At. S, Cl, Br, J, giebt mit 1 At. O eine Basis, welche an alkalischen Eigenschaften in der Mitte zwischen Kali und Ammoniak steht; diese Basis bildet mit den Säuren neutrale und saure Salze, die zum Theil sogar mit den entsprechenden Kali- oder Ammoniaksalzen isomorph zu seyn scheinen. Eine Unterscheidung der Stibmethyliumverbindungen von den Kalium- oder Ammoniumverbindungen ist auf nassem Wege kaum möglich. Mit Ausnahme des Schwefel-

stibmethyliums sind alle Verbindungen geruchlos; ihre Löslichkeitsverhältnisse sind die gewöhnlichen, in Wasser sind sie sämmtlich leicht, in Weingeist etwas schwerer, und in Aether beinahe ganz unlöslich, nur das Doppelsalz von Chlorstibmethylium mit Chlorplatin ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Sämmtliche Verbindungen besitzen einen bittern Geschmack. Mehrere der Salze enthalten Krystallwasser, wie z. B. das neutrale schwefelsaure und das oxalsaure Salz; wasserfrei sind die Haloïdsalze; einige ziehen Wasser aus der Luft an und zerfliefsen, so das kohlensaure und oxalsaure Salz. — Die Basis kann aus den Salzen nur durch Kali oder Natron ausgeschieden werden, was daran erkannt wird, dafs wenn man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab über die Oberfläche der Flüssigkeit hält, sich weifse Nebel bilden, da das Stibmethyliumoxyd etwas flüchtig ist. Ammoniak wirkt nicht mehr ein, im Gegentheil scheint durch eine Lösung von Stibmethyliumoxyd das Ammoniak aus seinen Salzen ausgeschieden zu werden, da ein mit Salzsäure benetzter Glasstab über einer solchen Flüssigkeit weit stärkere Nebel erzeugt, als über einer Lösung von Stibmethyliumoxyd. — Das Verhalten der Stibmethyliumverbindungen gegen Reagentien stimmt ebenfalls ganz mit dem der Kaliumverbindungen überein, denn in keiner derselben läfst sich das Antimon durch Reagentien nachweisen, sie müssen ganz zerstört werden, ehe dasselbe mit seinen Eigenschaften hervortritt. Nur durch sehr lange dauernde Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas entsteht ein schwacher Niederschlag von Schwefelantimon; auch wenn Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, hierauf etwas Stibmethyliumsalz zugesetzt, und das aus einer Spitze hervorströmende Wasserstoffgas angezündet wird, erscheint an einer in die Flamme gehaltenen Porcellanschale ein schwacher Antimonspiegel, sonst aber ist das Antimon durch kein anderes Reagens, selbst concentrirte Salpetersäure nicht ausgenommen,

nachweisbar. Der bittere Geschmack und das Verhalten beim Erhitzen sind daher beinahe die einzigen Unterscheidungszeichen der Stibmethyliumverbindungen von den Kalium- oder Ammoniumverbindungen.

Die Stibmethyliumsalze sind im Allgemeinen sehr beständig, man kann sie einer Temperatur von 100° bis 140° aussetzen, ohne dafs sie eine Veränderung erfahren; nur wenn sie sehr lange in dieser Temperatur sich befinden, scheinen sie eine Zersetzung zu erleiden, indem dann ein dem Stibmethyl ähnlicher Geruch auftritt. Aufser dem kohlensauren Salz ist in dieser Beziehung eine der am wenigsten beständigen Verbindungen noch das Jodstibmethylium. Wird dasselbe aus Wasser mehrere Male umkrystallisirt, so fängt es an zu riechen und es scheidet sich eine kleine Menge eines gelben, in Wasser schwer löslichen Körpers aus, welcher wahrscheinlich Jodstibmethyl ($Sb\,Me_3\,J_2$) ist. Aus diesem Grunde stimmen die Analysen dieses Stoffes und einiger anderer Verbindungen, welche nicht gleich aus frisch bereitetem Jodstibmethylium dargestellt worden waren, weniger gut.

Erhitzt man die Salze trocken, so fangen sie bei 180° bis 200° an zu rauchen, und entzünden sich dann unter Bildung einer grofsen weifsen Flamme. Wendet man ein am untern Ende zuschmolzenes Glasröhrchen an, so entwickelt sich ein weifser Dampf, welcher sich zum Theil an den Wänden des Röhrchens verdichtet, zum gröfsern Theil aber an der Mündung sogleich von selbst entzündet.

Was die Wirkung der Stibmethyliumsalze auf den thierischen Organismus betrifft, so sind hierüber im hiesigen physiologischen Institut einige Versuche angestellt worden, welche zeigten, dafs in diesen Verbindungen das Antimon seine Wirksamkeit auf den Organismus ganz verliert, auf ähnliche Weise wie das Arsenik in den Kakodylverbindungen, was auch mit der Erscheinung, dafs in den Stibmethyliumsalzen das Antimon

durch Reagentien nicht nachweisbar ist, in vollstem Einklange steht. Einem Kaninchen wurde 5,4 Gramm einer 2,1 procentigen Lösung von Chlorstibmethylium, mithin beinahe 2 Gran desselben in die Drosselblutader eingespritzt, ohne dafs sich irgend ein auffallendes Symptom zeigte; später nahm ich selbst 2 Gran Chlorstibmethylium in ungefähr 2 Drachmen Wasser gelöst, ohne auch nur die mindeste Wirkung zu verspüren. 8 Gran Jodstibmethylium einem Hunde innerlich gegeben, brachten ebenfalls kein Erbrechen hervor. Wenn dieses oder eines der andern Stibmethyliumsalze Wirksamkeit besitzt, so ist dieselbe ohne Zweifel ähnlich der der entsprechenden Kalisalze, jedenfalls zeigt aber keines derselben brechenerregende Eigenschaften.

Stibmethyliumoxyd.

Wird eine wässerige Lösung von Jodstibmethylium mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd behandelt, so bildet sich momentan Jodsilber, und in der Auflösung hat man Stibmethyliumoxyd. Man filtrirt hierauf schnell, und verdunstet die Lösung neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe, wo dann eine weifse krystallinische Masse zurückbleibt, welche ohne Zweifel Stibmethyliumoxydhydrat darstellt. Dieser Körper verhält sich in allen Beziehungen vollständig wie Kalihydrat, er ist ungemein ätzend, bewirkt zwischen den Fingern dasselbe schlüpfrige Gefühl wie Kali, und zerfliefst an der Luft, indem er Kohlensäure und Wasser anzieht. In Wasser und Weingeist ist er leicht löslich, in Aether unlöslich; die wässerige Lösung besitzt einen laugenartigen Geruch und Geschmack, rothes Lackmuspapier bläut sie momentan. Wird dieselbe der Luft ausgesetzt, so zieht sie Kohlensäure an, und braust dann stark auf mit Säuren. Setzt man zu dem gebildeten kohlensauren Salz Kalkwasser, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk,

und die reine Basis befindet sich wieder in der Auflösung. Das Stibmethyliumoxyd scheint in geringem Grade flüchtig zu seyn, denn hält man über die Auflösung desselben einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, so entstehen weiße Nebel; man kann jedoch die Lösung wiederholt unter der Luftpumpe abdampfen, ohne daß ein Verlust bemerkbar wird. Erhitzt man das Stibmethyliumoxyd in einer Probirröhre, so entstehen Dämpfe, welche sich an der Luft unter Abscheidung von Antimonoxyd und metallischem Antimon entzünden; bei sehr vorsichtiger Erhitzung kann ein Theil der Basis ohne Zersetzung sublimirt werden.

Die wässerige Lösung des Stibmethyliumoxyds zeigt gegen die Lösungen verschiedener Metallsalze folgendes Verhalten:

Setzt man zu der Lösung eines Ammoniaksalzes Stibmethyliumoxydlösung, so wird Ammoniak ausgetrieben, ohne daß man nöthig hat zu erhitzen.

Baryt, Strontian und Kalk werden aus ihren Lösungen sogleich gefällt.

In Magnesia und Thonerdesalzen entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag.

In Chromoxydsalzen entsteht ein grüner, voluminöser Niederschlag, welcher in einem Ueberschuß von Stibmethyliumoxyd löslich ist, durch Kochen jedoch wieder ausgefällt werden kann.

Eisenoxydul und Eisenoxyd werden aus ihren Lösungen sogleich ausgeschieden.

Manganoxydul wird als weißer, schnell braun werdender Niederschlag gefällt.

In Kobaltoxydsalzen entsteht ein blauer, nachher sich grün färbender Niederschlag, welcher durch Kochen nicht mehr verändert wird.

Zinkoxyd wird als weißer, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslicher Niederschlag präcipitirt.

In der Lösung eines Zinnoxydulsalzes bildet sich ein weifser voluminöser Niederschlag, der sich beim Erhitzen braun färbt.

Platinchlorid giebt mit Stibmethyliumoxyd einen gelben, schwer löslichen Niederschlag.

Bleioxyd wird sogleich gefällt.

Kupfersalze geben einen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welcher im Ueberschufs von Stibmethyliumoxyd nicht mehr löslich ist.

Quecksilberoxydul wird aus seinen Lösungen schwarz, Quecksilberoxyd gelb präcipitirt.

In Silbersalzen entsteht ein brauner Niederschlag.

Wird eine concentrirte wässerige Lösung des Stibmethyliumoxyds mit Schwefel gekocht, so erhält man eine gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von verdünnten Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Schwefelmilch ausgeschieden wird.

Setzt man Jod in kleinen Quantitäten zu einer wässerigen Stibmethyliumoxydlösung und schüttelt; so verschwindet dasselbe, und man erhält eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Krystalle von Jodstibmethylium giebt. Daneben scheidet sich noch eine kleine Menge eines schwarzen, undurchsichtigen, schwerflüssigen Körpers aus, welcher wie geschmolzenes Jod aussieht, in Wasser unlöslich ist, und beim Erhitzen zuerst Joddämpfe ausstöfst, sich dann aber unter Zurücklassung von Jodantimon entzündet. Von Kalilauge wird er nur sehr langsam aufgelöst. Möglich, dafs dieser Körper jodsaures Stibmethyliumoxyd ist.

Die Zusammensetzung des Stibmethyliumoxyds ergiebt sich aus den Analysen seiner Salze. Es besteht aus :

8 At.	Kohlenstoff	48	24,37
12 At.	Wasserstoff	12	6,09
1 At.	Antimon	129	65,48
1 At.	Sauerstoff	8	4,06
		197	100,00.

Formel $(SbMe_4)$ O.

Einfach-Schwefelstibmethylium.

Diese Verbindung wird am leichtesten auf folgende Weise erhalten: Eine weingeistige oder wässerige Lösung von Stibmethyliumoxyd wird in zwei gleiche Hälften getheilt, der eine Theil vollständig mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, und hierauf der andere zugesetzt. Dampft man dann die Flüssigkeit bei abgehaltener Luft, am besten in einer Retorte schnell ab, so bleibt die Verbindung als amorphes Pulver von grüner Farbe zurück. Es besitzt einen starken mercaptanähnlichen Geruch, und wird von Wasser und Weingeist leicht aufgenommen; in Aether ist es unlöslich. Die Lösungen sind farblos, und geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag. Es scheint ziemlich flüchtig zu seyn, denn wird eine wässerige oder weingeistige Lösung desselben destillirt, so findet man im Destillat nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelstibmethylium. Beim Erhitzen in einem Röhrchen schmilzt es zuerst, und wird nachher unter Bildung sich entzündender Dämpfe zersetzt; zurück bleibt ein gelbrother Beschlag von Schwefelantimon.

Bringt man das Schwefelstibmethylium mit der Luft in Berührung, so oxydirt es sich sehr schnell, und verwandelt sich in ein gelbes, nach und nach weifs werdendes Pulver, welches in Weingeist ganz, in Wasser jedoch nicht mehr vollständig löslich ist. Die Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen anfangs braunen, bald aber schwarz werdenden Niederschlag. Mit Aether übergossen verwandelt er sich in

eine weiche schmierige Masse, löst sich jedoch nicht. Erhitzt man dieses weifse Oxydationsproduct auf dem Platinbleche, so färbt es sich anfangs schön dunkelgrün, welche Färbung beim Erkalten wieder verschwindet, beim stärkern Erhitzen wird es wieder weifs, und entzündet sich dann.

Die Schwefelbestimmung konnte wegen der leichten Oxydirbarkeit der Verbindung nur annähernd ausfallen. Eine in einem verschlossenen Gefäfse gewogene Menge von Schwefelstibmethylium wurde schnell in einem Kölbchen in Wasser gelöst, und sogleich eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd zugesetzt. Es bildete sich ein gelbrother flockiger Niederschlag, welcher nach einiger Zeit verschwand, wofür sich schwarzes Schwefelblei ausschied. Dieses wurde auf einem Filter gesammelt, mit Salpetersäure vollständig oxydirt, und die Lösung des salpetersauren Bleioxyds mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure eingedampft und geglüht.

0,1395 Grm. Substanz gaben 0,1175 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 8,86 pC. Schwefel.

8 At.	Kohlenstoff	48	23,41	
12 At.	Wasserstoff	12	5,85	
1 At.	Antimon	129	62,93	
1 At.	Schwefel	16	7,81	8,86
		165	100,00	

Formel $(SbMe_4)S$.

Aus dem Umstande, dafs eine mit Schwefel gekochte Lösung von Stibmethyliumoxyd beim Vermischen mit einer Säure Schwefelmilch giebt, läfst sich schliefsen, dafs auch noch höhere Schwefelungsstufen des Stibmethyliums erhalten werden könnten.

Jodstibmethylium.

Die Darstellung dieser Verbindung ist vorn angegeben. Das Jodstibmethylium krystallisirt im hexagonalen System, es

bildet ausgezeichnet schöne sechsseitige Tafeln, deren Säulenflächen sich alle unter 120° schneiden, und deren Endflächen gerade sind. Der Querdurchmesser der Tafeln betrug 10 bis 15 Millimeter. Die Krystalle sind meist treppenförmig übereinander gelagert; sie führen mechanisch eingeschlossenes Wasser, und decrepitiren daher beim Erhitzen. Es ist dieses Salz in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. 1 Theil Jodstibmethylium löst sich in 3,3 Theilen Wasser von 23°; in Aether ist er schwer löslich. Der Geschmack ist salzig, hinterher bitter. Wird die Verbindung in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so zerfällt sie erst zu Pulver, und fängt dann bei 200° an sich zu zersetzen, wobei sie nach und nach vollständig verschwindet. Hierbei bilden sich dicke weifse Dämpfe, welche den Geruch des Stibmethyls besitzen, und sich theils an der Röhre als Beschlag anlegen, zum gröfsern Theil aber an der Mündung entzünden, wobei sich jedesmal Ringe von Rauch bilden, ähnlich wie bei Phosphorwasserstoffgas. Von dem Beschlag in der Röhre löst sich durch Kochen mit Wasser nur wenig auf; wird die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher aus Jodsilber und metallischem Silber besteht. Die Reduction des salpetersauren Silberoxyds geschieht ohne Zweifel durch reines Stibmethyl oder Stibmethylium, welches bei der Zersetzung frei werden mufs. Da auch noch Jodsilber gefällt wird, scheint ein kleiner Theil von Jodstibmethylium dabei unverändert zu sublimiren.

Das Jodstibmethylium kommt in seinen übrigen Verhältnissen mit dem Jodkalium vollständig überein. Salzsäure zersetzt dasselbe unter Bildung von Chlorstibmethylium; Chlor, Brom und Salpetersäure scheiden augenblicklich Jod aus. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickeln sich ganz wie bei Jodkalium Dämpfe von Jodwasserstoffsäure, während Jod frei wird unter Bildung von schwefliger Säure.—

Das Jodstibmethylium in seiner wässerigen Lösung hat die Eigenschaft, Jodquecksilber in der gelben Modification in nicht unbeträchtlicher Quantität aufzulösen; wendet man rothes Jodquecksilber an, und kocht, so verwandelt sich dasselbe in die gelbe Modification, und löst sich dann erst auf. Läfst man hierauf die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein grofser Theil desselben, und zwar immer in der gelben Modification wieder aus.

Das Jodstibmethylium zeigt gegen den electrischen Strom ein ganz merkwürdiges Verhalten. Wird eine wässerige Lösung desselben der Electrolyse unterworfen, so scheidet sich am negativen Pol Jod, und aufserdem eine kleine Menge von Sauerstoffgas aus, an der positiven Electrode tritt dagegen eine reichliche Gasentwicklung ein, während zugleich die Flüssigkeit milchig wird, eine alkalische Reaction annimmt, und nach Stibmethyl zu riechen beginnt. Das am positiven Pol entwickelte Gas, welches an Volum ungefähr das Zehnfache des am andern Pol ausgeschiedenen Sauerstoffgases beträgt, ist antimonhaltig, es besitzt den Geruch des Stibmethyls in einem ausgezeichneten Grade, und läfst sich leicht unter Abscheidung eines weifsen Rauchs entzünden. Wird dasselbe mit einer alkoholischen Jodlösung geschüttelt, so verschwindet die Farbe derselben, und es tritt eine Volumverminderung des Gases ein. Diese Verhältnisse führen auf die Vermuthung, dafs der gasförmige Körper reines Stibmethylium seyn könnte, obschon seine physikalischen Eigenschaften von denjenigen der durch Destillation von Jodstibmethylium mit Antimonkalium erhaltenen Verbindung abweichend sind. Die nähere Untersuchung mufste leider wegen Mangel an Material unterbleiben. Da am einen Pol Sauerstoffgas erscheint, findet zugleich noch Wasserzersetzung statt.

Wird Stärkekleister mit Jodstibmethylium versetzt, und damit Filtrirpapier bestrichen, so verhält sich ein solches

Papier gegen Ozon ganz auf die gleiche Weise wie mit Jodkalium bereitetes, es scheint sogar noch empfindlicher zu seyn. — Uebergiefst man Natriumamalgam mit wässeriger Jodstibmethyliumlösung, so entstehen fortwährend kleine Explosionen, welche von einer Feuererscheinung begleitet sind; dabei wird metallisches Antimon abgeschieden.

In der allgemeinen Uebersicht über die Verbindungen des Stibmethyliums ist schon angeführt worden, dafs eine wässerige Lösung von Jodstibmethylium sich durch wiederholtes Abdampfen allmälig zersetzt, indem dabei eine kleine Menge eines gelben, in Wasser unlöslichen Körpers gebildet wird, welcher jedoch nicht näher untersucht werden konnte. Gleichzeitig tritt dann immer der Geruch nach Stibmethyl auf. Dieser gelbe Körper erscheint auch, jedoch nicht immer, wenn festes Jodstibmethylium dem Sonnenlicht ausgesetzt wird.

Die Verbrennung der Verbindung geht mit Kupferoxyd ganz leicht von statten. In den vordern Theil der Verbrennungsröhre werden Kupferspäne gebracht, um das Jod zurückzuhalten. Die Jodbestimmung des zuvor unter dem Exsiccator getrockneten Salzes geschah auf die gewöhnliche Weise durch salpetersaures Silberoxyd. Man findet hierbei immer 1 pC. Jod mehr, als der Formel entspricht, was aufser dem Umstand, dafs bei Jodbestimmungen gewöhnlich zu viel Jod erhalten wird, noch davon herrühren kann, dafs zu diesen Bestimmungen nicht mehr frisches Jodstibmethylium genommen werden konnte.

1. 0,562 Gramm Substanz gaben :
0,3139 Grm. Kohlensäure = 15,23 pC. Kohlenstoff.
0,2123 Grm. Wasser = 4,19 pC. Wasserstoff.

2. 0,918 Gramm Substanz gaben :
0,521 Grm. Kohlensäure = 15,48 pC. Kohlenstoff.
0,333 Grm. Wasser = 4,03 pC. Wasserstoff.

3. 1,005 Gramm Substanz gaben:
0,3825 Grm. Kohlensäure = 15,79 pC. Kohlenstoff.
0,1710 Grm. Wasser = 4,10 pC. Wasserstoff.

4. 0,669 Gramm Substanz gaben 0,384 Grm. Kohlensäure = 15,85 pC. Kohlenstoff.

5. 0,436 Gramm Substanz gaben 0,3296 Grm. Jodsilber = 40,84 pC. Jod.

6. 0,599 Gramm Substanz gaben 0,5975 Grm. Jodsilber = 41,48 pC. Jod.

7. 0,715 Gramm Substanz gaben 0,546 Grm. Jodsilber = 41,26 pC. Jod.

8. 0,546 Gramm Substanz gaben 0,418 Grm. Jodsilber = 41,36 pC. Jod.

			Gefunden:			
8 At. Kohlenstoff	48	15,17	15,23	15,48	15,79	15,85
12 At. Wasserstoff	12	3,79	4,19	4,03	4,10	
1 At. Antimon	129	40,86	39,74	39,31	38,85	
1 At. Jod	127	40,18	40,84	41,18	41,26	41,36
	316	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Formel: $(Sb\,Me_4)\,J$.

Bromstibmethylium.

Diese Verbindung wird am leichtesten durch Zersetzung von Jodstibmethylium mit einer heifsen Lösung von Bromquecksilber erhalten. Filtrirt man hierauf vom Jodquecksilber ab und dampft ein, so erhält man ein schönes, in Wasser und Weingeist leicht lösliches, in Aether unlösliches Salz, dessen Form nicht genau bestimmt werden konnte. Sein Geschmack ist salzig bitter. Wird es erhitzt, so liefert es weifse, an der Luft sich entzündende Dämpfe, eine Ausscheidung von Brom wird dabei nicht beobachtet. Beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure entstehen augenblicklich bromwasserstoffsaure Dämpfe; Salpetersäure scheidet Brom

aus. Gegen Metallsalze verhält sich eine Lösung von Bromstibmethylium ganz wie Bromkalium.

Das Bromstibmethylium wurde wie die Jodverbindung analysirt.

1. 0,448 Gramm Substanz gaben:

0,3082 Grm. Kohlensäure = 18,39 pC. Kohlenstoff.

0,2066 Grm. Wasser = 5,05 pC. Wasserstoff.

2. 0,1775 Gramm Substanz gaben 0,1230 Grm. Bromsilber = 29,49 pC. Brom.

3. 0,2496 Gramm Substanz gaben 0,173 Grm. Bromsilber = 29,51 pC. Brom.

			Gefunden:	
8 At. Kohlenstoff	48	17,84	18,39	
12 At. Wasserstoff	12	4,46	5,05	
1 At. Antimon	129	47,96	47,07	
1 At. Brom	80	29,74	29,49	29,51
	269	100,00	100,00	

Formel: $(Sb\,Me_4)\,Br$.

Chlorstibmethylium.

Man erhält diese Verbindung am besten, wenn zu einer wässerigen Lösung von Jodstibmethylium genau so lange eine heifse Sublimatlösung gesetzt wird, als noch ein Niederschlag von Jodquecksilber *) erfolgt. Filtrirt man hierauf, und ver-

*) Bemerkenswerth ist, dafs, wenn man heifse Sublimatlösung in eine kalte Jodstibmethyliumlösung giefst, oft ein gelber voluminöser Jodquecksilber erhalten wird, welches sich nur sehr schwer in die rothe Modification überführen läfst. Reiben, Erhitzen etc. hat fast gar keinen Einfluss auf dasselbe. Wendet man aber sonst eine der zwei Lösungen oder beide kalt oder warm an, und giefst die Sublimatlösung in die Jodstibmethyliumlösung oder umgekehrt, so erhält man, einzig jenen obigen Fall ausgenommen, zwar auch das Jodquecksilber in der gelben Modification, die sich jedoch dann immer mehr oder weniger schnell von selbst in die rothe umwandelt.

dunstet die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Krystallisation, so scheidet sich das Chlorstibmethylium in weifsen, dem hexagonalen Systeme angehörenden Krystallen aus. Sechsseitige Tafeln, wie sie beim Jodstibmethylium vorkommen, konnten ganz deutlich beobachtet werden. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Weingeist, fast unlöslich in Aether. Ihr Geschmack ist bitter und salzig. Erhitzt man das Salz in einem Röhrchen, so bläht es sich auf, und verschwindet beim stärkern Erhitzen nach und nach vollständig, unter Entwicklung sich an der Luft entzündender Dämpfe. In dem weifsen Beschlag, welcher sich an den kältern Theilen der Röhre absetzt, ist Chlorantimon enthalten.

Das Chlorstibmethylium scheint nicht wie der Salmiak mit den Magnesiasalzen Doppelverbindungen zu geben, denn versetzt man eine Lösung eines Bittererdesalzes mit Chlorstibmethylium, und fügt hierauf Stibmethyliumoxydlösung oder Ammmoniak hinzu, so erfolgt dennoch ein Niederschlag von Bittererdehydrat.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem Chlorstibmethylium sogleich chlorwasserstoffsaures Gas.

Die Chlorbestimmung geschah durch salpetersaures Silberoxyd.

1. 0,1835 Gramm Substanz gaben 0,1158 Grm. Chlorsilber = 15,60 pC. Chlor.

2. 0,1645 Gramm Substanz gaben 0,1045 Grm. Chlorsilber = 15,70 pC. Chlor.

8 At. Kohlenstoff	48	21,38		
12 At. Wasserstoff	12	5,35		
1 At. Antimon	129	57,46		
1 At. Chlor	35,5	15,81	15,60	15,70
	224,5	100,00		

Formel $(Sb\,Me_4)\,Cl$.

Chlorplatin-Chlorstibmethylium.

Wird eine wässerige Lösung von Chlorstibmethylium mit Platinchlorid versetzt, so bildet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher auf Zusatz von Wasser und Kochen gelöst werden kann. Beim Erkalten scheiden sich dann kleine Krystalle des Doppelsalzes aus, welche zwischen Papier getrocknet werden.

Das Chlorplatin-Chlorstibmethylium bildet ein schön orangegelbes krystallinisches Pulver. Es ist die am schwersten lösliche Stibmethyliumverbindung, welche bis jetzt bekannt ist, und steht in Beziehung auf seine Löslichkeit in Wasser zwischen Kaliumplatinchlorid und Natriumplatinchlorid. Mit vielem Wasser übergossen, färbt es dasselbe gelb, löst sich jedoch erst beim Kochen vollständig. In Weingeist und Aether ist es ganz unlöslich, sehr schwer löslich in Alkalien, leichter dagegen in Salzsäure. — Erhitzt man das Doppelsalz, so färbt es sich schwarz und entzündet sich sehr bald; zurück bleibt eine zu Kugeln zusammengeschmolzene Legirung von Platin mit Antimon, aus welcher sich das letztere durch Kochen mit Königswasser nur unvollständig entfernen läfst.

Der Gehalt an Platin wurde auf folgende Weise zu bestimmen versucht: 1 Theil der Verbindung wurde mit 2 Theilen gepulvertem Salpeter innig gemengt, darauf ½ Theil Kalihydrat zugesetzt, und das Ganze in einem Porcellantiegel eine halbe Stunde lang in Flufs erhalten. Die Masse wurde sodann mit Wasser behandelt, das ausgeschiedene rostfarbene Platinoxydkali auf einem Filter gesammelt, getrocknet und schwach geglüht. Den Rückstand kochte man hierauf mit Salzsäure oder Salpetersäure, und brachte das erhaltene metallische Platin auf ein Filtrum, wo es gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht wurde. Noch feucht darf das Platinoxydkali nicht mit Salzsäure behandelt werden, indem es sich langsam darin auflöst, auch die Zersetzung durch Schwefelsäure ist in der Kälte nicht vollständig.

1. 0,4211 Gramm Substanz gaben 0,1042 Grm. Platin = 24,75 pC.

2. 0,5425 Gramm Substanz gaben 0,1390 Grm. Platin = 25,62 pC.

8 At. Kohlenstoff	48	12,18		
12 At. Wasserstoff	12	3,04		
1 At. Antimon	129	32,72		
1 At. Platin	98,7	25,02	24,75	25,62
3 At. Chlor	106,5	27,02		
	394,2	100,00		

Die Formel ist daher : $(Sb\,Me_4)\,Cl + PtCl_2$.

Cyanstibmethylium.

Setzt man zu einer Lösung von Jodstibmethylium eine Lösung von Cyanquecksilber, so entsteht anfangs ein gelblicher Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Jodquecksilber besteht, und der sich bald, ohne dafs man zu erwärmen braucht, wieder löst. Dabei entwickelt sich besonders beim Erhitzen ein schwacher Geruch nach Blausäure. Dampft man ab, so erhält man harte glänzende Krystalle, welche ohne Zweifel aus Jodquecksilber und Cyanstibmethylium, entsprechend den Verbindungen des Jodquecksilbers mit Cyankalium, bestehen. Die Untersuchungen über diese Verbindung konnten wegen Mangel an Material nicht weiter fortgesetzt werden.

Stibmethyliumoxydsalze.

Neutrales schwefelsaures Stibmethyliumoxyd.

Dieses Salz erhält man am besten auf die Weise, dafs eine wässerige Lösung von Jodstibmethylium mit einer heifsen Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd genau so lange versetzt wird, als noch ein Niederschlag von Jodsilber erfolgt. Filtrirt man hierauf und dampft die Flüssigkeit auf dem Was-

serbade zur Krystallisation ein, so erhält man farblose Krystalle, welche zwischen Papier gepreſst und an der Luft trocknen gelassen werden. Die Form derselben scheint rhombisch zu seyn, es fanden sich darunter schwerspathähnliche Formen.

Diese Krystalle sind wasserhaltig, sie entsprechen der Formel $(Sb\,Me_4)\,O,\,SO_3 + 5$ aq. An der Luft verwittern sie nicht, bringt man sie aber unter den Exsiccator, so verlieren sie einen Theil ihres Wassers, und zerfallen zu einem weifsen Pulver, der letzte Rest geht jedoch erst durch Erhitzen auf 100° weg. Wird das Salz in einem Chlorzinkbade stärker erhitzt, so fängt es bei 120 bis 130° an langsam sich zu zersetzen, wobei der Geruch nach Stibmethyl auftritt, es schmilzt dann bei 150°, und in noch höherer Temperatur, bei 180°, findet vollständige Zerlegung mit Feuererscheinung statt. Auch schon durch längeres Erhalten in einer Temperatur von 100° scheint eine allmälige Zersetzung vor sich zu gehen.

Das wasserfreie und wasserhaltige schwefelsaure Stibmethyliumoxyd ist in Wasser sehr leicht löslich; übergiefst man das wasserfreie Salz mit Wasser, so erhitzt es sich heftig. In Weingeist sind beide Verbindungen ebenfalls löslich, in Aether unlöslich. Ihr Geschmack ist bitter salzig.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde das Salz in Wasser gelöst, und die Lösung mit Chlorbarium versetzt. Zu Nr. 1 wurde wasserfreies Salz angewandt, zu Nr. 2 die wasserhaltigen Krystalle, und die Schwefelsäure dann auf die wasserfreie Verbindung berechnet.

1. 0,2963 Gramm wasserfreie Substanz gaben 0,1475 Grm. schwefelsauren Baryt = 17,09 pC. Schwefelsäure.

2. 0,2620 Gramm krystallisirte Substanz, entsprechend 0,2222 Grm. wasserfreies Salz, gaben 0,1086 Grm. schwefelsauren Baryt = 16,78 pC. Schwefelsäure.

Das wasserfreie schwefelsaure Stibmethyliumoxyd besteht demnach aus :

8 At.	Kohlenstoff	48	20,25		
12 At.	Wasserstoff	12	5,06		
1 At.	Antimon	129	54,43		
1 At.	Sauerstoff	8	3,38		
1 At.	Schwefelsäure	40	16,88	17,09	16,78
		237	100,00		

Formel : $(Sb\,Me_4)\,O,\,SO_3$.

Wasserbestimmungen.

1. 0,3494 Gramm Substanz verloren durch Trocknen auf dem Wasserbad 0,0531 Grm. Wasser = 15,20 pC.

2. 0,6842 Gramm Substanz verloren 0,1070 Grm. Wasser = 15,64 pC.

Die Zusammensetzung des krystallisirten wasserhaltigen Salzes ist demnach :

				Gefunden :	
1 At.	$(Sb\,Me_4)\,O,\,SO_3$	237	84,04	84,36	84,80
5 At.	Wasser	45	15,96	15,64	15,20
		282	100,00	100,00	100,00

Formel : $(Sb\,Me_4)\,O,\,SO_3 + 5$ aq.

Es wurde auch versucht, einen Alaun durch Vermischen von 1 At. schwefelsaurem Stibmethyliumoxyd mit 1 At. schwefelsaurer Thonerde darzustellen, was aber nicht gelang. Die beiden Salze krystallisirten unverändert nebeneinander wieder heraus.

Zweifach-schwefelsaures Stibmethyliumoxyd.

Um dieses Salz darzustellen, bringt man zu einer wässerigen Lösung von 1 At. neutralem schwefelsaurem Stibmethyliumoxyd genau 1 At. Schwefelsäurehydrat, und erhält dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren schöne harte durch-

sichtige Krystalle, worunter vierseitige Tafeln mit schief abgestumpften Ecken vorkommen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Weingeist schwerer, und in Aether beinahe ganz unlöslich. Es besitzt einen stark sauren, und hinterher bittern Geschmack. Beim Erhitzen verhält es sich ganz wie die neutrale schwefelsaure Verbindung. Wird das Salz in wenig Wasser gelöst, mit Weingeist versetzt und durch Aether wieder ausgefällt, so erhält man durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation zuletzt das neutrale schwefelsaure Stibmethyliumoxyd. In dieser Beziehung verhält es sich also ganz wie das saure schwefelsaure Kali.

Krystallwasser enthält das Salz keines. Das basische Wasser konnte wie beim sauren schwefelsauren Kali durch Erhitzen auf 120° nicht ausgetrieben werden.

Die Analyse der Verbindung geschah auf die gewöhnliche Weise.

1. 0,671 Gramm Substanz gaben :

0,421 Grm. Kohlensäure = 16,98 pC. Kohlenstoff.
0,268 Grm. Wasser = 4,43 pC. Wasserstoff.

2. 0,4118 Gramm Substanz gaben 0,3360 Grm. schwefelsauren Baryt = 28,01 pC. Schwefelsäure.

3. 0,178 Gramm Substanz gaben 0,146 Grm. schwefelsauren Baryt = 28,15 pC. Schwefelsäure.

			Gefunden	
8 At. Kohlenstoff	48	16,78	16,98	
13 At. Wasserstoff	13	4,55	4,43	
1 At. Antimon	129	45,11		
2 At. Sauerstoff	16	5,59		
2 At. Schwefelsäure	80	27,97	28,01	28,15
	286	100,00		

Formel : $(Sb\,Me_4)\,O, HO + 2\,SO_3$.

Salpetersaures Stibmethyliumoxyd.

Eine wässerige Jodstibmethyliumlösung wird so lange mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis kein Niederschlag von Jodsilber mehr erfolgt, sodann abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Die Krystalle sind wasserfrei. Die Form derselben konnte nicht genau bestimmt werden, läfst man aber einen Tropfen der wässerigen Lösung des Salzes auf einer Glasplatte unter dem Mikroscop verdunsten, so bemerkt man ganz die gleichen grobstrahligen Formen wie bei Salpeter. — In Wasser ist das salpetersaure Stibmethyliumoxyd sehr leicht löslich, in Weingeist und Aether schwer. Es besitzt einen bittern und zugleich herben Geschmack; kühlend kann er nicht genannt werden. Erhitzt man das Salz, so stöfst es anfangs weifse Dämpfe aus, welche sich bald entzünden, und dann verpufft die ganze Masse schnell mit grofser weifser Flamme, ganz ähnlich wie ein Gemenge von Salpeter mit Kohle. — Es scheint dieses Salz sehr beständig zu seyn, denn man kann es mit concentrirter Schwefelsäure kochen, ohne dafs eine Zersetzung erfolgt.

Die Salpetersäurebestimmung ist auf folgende Weise vorgenommen worden: Die Verbindung wurde in Wasser gelöst, mit einem Ueberschufs von Barytwasser versetzt, und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trocknifs eingedampft. Der Rückstand wurde mit Weingeist behandelt, und in die Flüssigkeit Kohlensäuregas geleitet, um eine etwaige in Weingeist lösliche Verbindung von Baryt mit Stibmethyliumoxyd zu zersetzen, welche sich aber nicht zu bilden scheint, da sich kein kohlensaurer Baryt ausschied. Der Weingeist wurde abgegossen, der Rückstand in Wasser gelöst, durch Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt, und hierauf aus der vom kohlen-

sauren Baryt abfiltrirten Lösung des salpetersauren Baryts der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

1. 0,6654 Gramm Substanz gaben 0,2730 Grm. schwefelsauren Baryt = 20,91 pC. Salpetersäure.

8 At.	Kohlenstoff	48	19,13	
12 At.	Wasserstoff	12	4,78	
1 At.	Antimon	129	51,39	
1 At.	Sauerstoff	8	3,19	
1 At.	Salpetersäure	54	21,51	20,91
		251	100,00	

Formel : $(Sb\,Me_4)\,O, NO_5$.

Kohlensaures Stibmethyliumoxyd.

Das *einfach-kohlensaure Salz* erhält man durch Zersetzung einer wässerigen Lösung von Jodstibmethylium mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd. Wird die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, so bleibt eine undeutlich krystallisirte, etwas gelblich gefärbte durchsichtige Masse zurück, welche an der Luft sehr leicht zerfliefst, alkalisch reagirt, und in Wasser und Weingeist leicht, in Aether sehr schwer löslich ist. Ihr Geschmack ist bitter und laugenartig. Die Verbindung ist sehr unbeständig, indem sie bald nach Stibmethyl zu riechen anfängt. Beim Erhitzen verhält sie sich wie die übrigen Stibmethyliumverbindungen; Krystallwasser scheint sie keines zu enthalten.

Leitet man in die Lösung des einfach-sauren Salzes oder in eine Stibmethyliumoxydlösung Kohlensäuregas, und dampft nachher ab, so erhält man *das zweifach-kohlensaure Stibmethyliumoxyd*. Dasselbe krystallisirt schwer in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln, welche an der Luft zerfliefsen, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich. Es reagirt alkalisch und besitzt einen bittern Geschmack. In

fester Form aufbewahrt, zersetzt es sich wie die einfach-kohlensaure Verbindung ebenfalls sehr bald. Die wässerige Lösung dieses Salzes entwickelt beim Erhitzen Kohlensäuregas, und giebt mit neutralen Bittererdesalzen keinen Niederschlag.

Diese beiden Verbindungen konnten wegen ihrer Zerfliefslichkeit und leichten Zersetzbarkeit nicht analysirt werden, sie entsprechen aber ohne Zweifel den Formeln :

$$(Sb\ Me_4)\ O,\ CO_2$$

$$\text{und } (Sb\ Me_4)\ O,\ HO + 2\ CO_2.$$

Essigsaures Stibmethyliumoxyd entsteht durch Zersetzung von Jodstibmethylium mit essigsaurem Silberoxyd. Diese Verbindung ist noch unbeständiger, als das kohlensaure Salz; wird die wässerige Lösung derselben eingedampft, so erhält man eine dunkel gefärbte, syrupdicke, nach Stibmethyl riechende Masse, welche nicht vollständig zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Saures weinsaures Stibmethyliumoxyd ist in Wasser viel leichter löslich, als das saure weinsaure Kali.

Oxalsaures Stibmethyliumoxyd erhält man, wenn eine Lösung von Stibmethyliumoxyd mit Oxalsäure neutralisirt wird. Wird die Flüssigkeit abgedampft, so resultirt ein deutlich krystallisirtes, beständiges Salz, welches in Wasser leicht, in Weingeist schwerer löslich ist, an der Luft allmälig zerfliefst, und eine bedeutende Quantität Krystallwasser enthält.

Ueber neue Verbindungen des Telluräthyls;

von *F. Wöhler.*

(Aus dem V. Bande der Abhandl. der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.)

Durch die Untersuchung, welche Dr. Mallet auf meine Veranlassung über das Telluräthyl bei mir vorgenommen hat *), wurde bewiesen, dafs sich dieser Körper wie ein organisches Radical, wie ein Metall, verhält, dafs er ein basisches Oxyd, C^4H^5TeO, und ein entsprechendes Chlorür, C^4H^5TeCl, bildet. Nach den so merkwürdigen und folgenreichen Entdeckungen von Wurtz und von Hofmann lag die Idee nahe, dafs dieses Radical, gleich dem Aethyl, Methyl etc., in dem Ammoniak ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff werde vertreten und ein Telluräthylamin werde bilden können. Die Versuche, die ich hierüber anstellte, haben diese Vermuthung nicht bestätigt, sie haben aber zur Auffindung anderer bemerkenswerther Thatsachen geführt; sie haben gezeigt, dafs das Telluräthyloxyd, gleich anderen basischen Oxyden, die Eigenschaft hat, sich mit der analogen Chlor-, Brom- und Jod-Verbindung zu schön krystallisirenden Körpern zu vereinigen, welche nach der Formel $C^4H^5TeCl + C^4H^5TeO$ zusammengesetzt sind, und in denen der Salzbilder gegen Sauerstoff ausgewechselt werden kann.

Diese Verbindungen und das bis jetzt noch nicht bekannt gewesene Brom- und Jod-Telluräthyl sind es vorzüglich, die ich hier beschreiben will und auf deren Untersuchung ich mich beschränken mufste. Denn ungeachtet ich gegen 50 Gramm Telluräthyl zur Verfügung hatte, zu dessen Darstellung ich

*) Diese Annalen, LXXIX, 223.

durch die Liberalität meines Freundes, des General-Münzprobirers Hrn. A. Löwe in Wien, mit Material versehen wurde, reichte diese Quantität nicht aus, den Gegenstand nach allen Seiten hin so zu erschöpfen, wie er es verdiente *). Dazu kommt der andere entschuldigende Umstand, dafs die Bereitung des Telluräthyls mit zeitraubenden Umständlichkeiten und wegen seines höchst widerwärtigen und haftenden Geruchs mit Unannehmlichkeiten verbunden ist, denen man sich nicht gern zum zweiten Mal aussetzen mag.

Telluräthyl-Oxychlorür, $C^4H^5TeO + C^4H^5TeCl$. Dieser Körper entsteht, wenn man Telluräthylchlorür in kaustischem Ammoniak oder Kali auflöst und zur Krystallisation verdunstet. Die Auflösung geschieht unter Erwärmung, die man noch durch äufsere Wärme unterstützen mufs, da sich gleich anfangs Salz ausscheidet und mit dem noch unveränderten Telluräthylchlorür eine halbflüssige, weifse Masse bildet. Am besten ist es, Ammoniak anzuwenden, da ein Ueberschufs auf das Product nicht zersetzend wirkt. Das Salz krystallisirt sehr leicht in dem Mafse, wie das überschüssige Ammoniak verdunstet, denn es ist in Ammoniak viel leichter löslich als in reinem Wasser. In der Mutterlauge bleibt Salmiak oder, bei Anwendung von Kali, Chlorkalium.

---

*) Den Chemikern wird es von Interesse seyn zu erfahren, dafs alle Aussicht vorhanden ist, dafs das so merkwürdige und bis jetzt so seltene Tellur zugänglicher werden wird, als es bisher der Fall war. Auf Veranlassung der k. Academie der Wissenschaften zu Wien ist Hr. A. Löwe mit Versuchen beschäftigt, um mit der technischen Goldgewinnung aus den Siebenbürgen'schen Golderzen eine practische Gewinnung des darin enthaltenen Tellurs, das bisher verloren ging, zu verbinden. Nach seinen vorläufigen Mittheilungen ist es ihm gelungen, ein solches Verfahren zu erfinden, und er hofft dadurch jährlich wohl 100 Pfund Tellur in den Handel bringen zu können.

Das Salz bildet sehr glänzende, farblose sechsseitige Prismen mit verwickelter Endkrystallisation. Es benetzt sich nur schwer mit Wasser, daher es, ohnehin in kaltem Wasser wenig löslich, sich nur langsam auflöst. Auch in heifsem Alkohol ist es löslich, bei dessen Erkalten es besonders schön krystallisirt. Beim Erhitzen in einer Röhre schmilzt es unter Zersetzung und heftigem Kochen, indem es ein stinkendes, mit Tellurflamme brennendes Gas und rothgelbe Tropfen von Telluräthyl entwickelt und metallisches Tellur hinterläfst.

Chlorwasserstoffsäure fällt aus seiner Lösung Telluräthylchlorür als farbloses, in der anfangs milchigen Flüssigkeit untersinkendes Oel. Letztere enthält dann nichts als überschüssige Säure und etwas Telluräthylchlorür aufgelöst.

Schwefelsäure fällt aus seiner Lösung ebenfalls Telluräthylchlorür, aber in der davon abgegossenen Flüssigkeit bleibt schwefelsaures Telluräthyloxyd aufgelöst. Tropft man Chlorwasserstoffsäure hinzu, so wird letzteres zersetzt und noch ein Mal so viel Telluräthylchlorür gefällt. Eben so verhalten sich die anderen Sauerstoffsäuren.

Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung ein schweres, dunkelgelbes, klares Liquidum, ein Gemenge von Chlortelluräthyl und Telluräthyl.

Die Zusammensetzung dieses Salzes konnte nach diesem Verhalten vorausgesehen werden; sie war durch die Analyse leicht zu bestätigen.

0,667 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, wurden so lange mit rauchendem Königswasser digerirt, bis das anfangs ausgeschiedene Oel sich aufgelöst hatte, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der weifse Rückstand in concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösung mit gesättigter schwefliger Säure versetzt und digerirt. Nachdem alles Tellur reducirt zu seyn schien, wurde es auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, anfangs mit

schwefliger Säure, zuletzt mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Es wog 0,349 Grm. — Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Abdampfen sehr concentrirt und von Neuem mit schwefliger Säure behandelt, wodurch noch 0,026 Tellur, also im Ganzen 0,375 Grm. oder 56,22 pC. erhalten wurden. Bei einer dritten Behandlung der Flüssigkeit wurde kein Tellur mehr gefällt.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurden 0,533 Grm. getrocknetes Salz in warmem Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt. Es wurden 0,334 Chlorsilber = 0,08257 oder 15,49 pC. Chlor erhalten.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geschah durch eine gewöhnliche Verbrennungs-Analyse im Platinschiff, zuletzt mit Anwendung von Sauerstoffgas.

0,6687 Grm. Salz gaben 0,489 Kohlensäure und 0,2505 Wasser, entsprechend 19,94 pC. Kohlenstoff und 4,96 Wasserstoff.

Hiernach hat dieser Körper folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Nach $C^6H^{10}Te^2ClO$
Kohlenstoff	19,94	20,89
Wasserstoff	4,96	4,35
Tellur	56,22	55,87
Chlor	15,49	15,43
Sauerstoff	3,39	3,43.

Die Abweichung im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt ist etwas grofs; allein die Entstehungsweise und das ganze Verhalten dieses Körpers sind eben so sichere Bestätigungen dieser Zusammensetzung, als eine zweite, besser stimmende Analyse gewesen seyn würde. Er entsteht also dadurch, dafs von 2 Atomen Tellurāthylchlorür durch das Alkali 1 Aeq. Chlor weggenommen und gegen Sauerstoff ausgewechselt wird.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dafs es diese Verbindung war, welche bei den Versuchen von Mallet durch Einwirkung von Tellurāthyloxyd auf Salmiak unter Entwicklung von

Ammoniak gebildet, aber damals nur unvollständig untersucht wurde *). Auch stimmt damit nahe der gefundene Chlorgehalt = 15,05 pC. Bei der Tellurbestimmung dagegen mufs, wie leicht aus Versehen geschehen kann, die Hälfte des Tellurs unausgefällt geblieben seyn.

Telluräthyl-Bromür, C^4H^5TeBr. Es entsteht, wenn man die Lösung der vorhergehenden Verbindung oder die des salpetersauren Telluräthyloxyds mit Bromwasserstoffsäure vermischt. Aus dem milchig werdenden Gemische scheidet es sich in Gestalt eines blafsgelben, geruchlosen, in Wasser untersinkenden Oels ab, welches einen sehr hohen Siedepunkt zu haben scheint.

Telluräthyl-Oxybromür, $C^4H^5TeO + C^4H^5TeBr$. Man erhält es durch Auflösen des Telluräthylbromürs in kaustischem Ammoniak. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen von der Form der Chlorverbindung, der es sich in allen Stücken analog verhält.

Telluräthyl-Jodür, C^4H^5TeI. Es wird gebildet, wenn man die Lösung des salpetersauren Telluräthyloxyds oder die der Oxy-Chlorür- oder Oxy-Bromür-Verbindung mit Jodwasserstoffsäure vermischt. Auch entsteht es augenblicklich, wenn man das freie Telluräthylchlorür mit Jodwasserstoffsäure übergiefst, woraus es erklärlich ist, warum bei der Zersetzung des Oxychlorürs nicht eine Verbindung von Telluräthylchlorür mit Telluräthyljodür, sondern letzteres allein entsteht. Es scheidet sich in Gestalt eines sehr schön orangegelben Niederschlags ab.

Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet es ein orangegelbes Pulver. In Wasser erhitzt, schmilzt es bei 50° zu einem schweren, gelbrothen Liquidum. Nach dem Erstarren ist es eine rothgelbe, undurchsichtige, sehr grofsblätterig krystallinische Masse, die sich, wie ein Glimmer, sehr leicht nach

*) A. a. O. S. 227.

einem Blättchendurchgang zerbrechen läfst. In heifsem Alkohol ist es mit gelbrother Farbe löslich. Beim Erkalten krystallisirt es in langen, dünnen, orangegelben Prismen. Sättigt man aber die Lösung im Sieden, so scheidet sich zuerst ein Theil amorph in Tropfen aus. Auch in Wasser ist es in kleiner Menge löslich. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich, giebt ein rothgelbes Oel, ein schwarzes Sublimat und hinterläfst geschmolzenes Tellur.

Wendet man bei der Bereitung dieser Verbindung eine braun gewordene Jodwasserstoffsäure an, so entsteht ein fast blutrother Niederschlag, der nach dem Schmelzen zu einer schwarzrothen, ebenfalls sehr grofsblätterigen Masse erstarrt, die ohne Zweifel eine höhere Jodverbindung eingemengt enthält.

Telluräthyl-Oxyjodür, $C^4H^5TeO + C^4H^5Te$. Man erhält es durch Auflösen des Telluräthyljodürs in Ammoniak und freiwillige Verdunstung. In dem Mafse wie letzteres verdunstet, krystallisirt das Salz aus; denn es ist in Ammoniak sehr leicht, in Wasser nur wenig löslich. Es bildet blafsgelbe, durchsichtige Prismen, isomorph mit der entsprechenden Chlor- und Bromverbindung. An der Luft, wenn sie Säuredämpfe enthält, wird es orangegelb.

Aus seiner Lösung in Wasser fällt Chlorwasserstoffsäure ein rothgelbes, schweres Liquidum, ein Gemenge von Chlor- und Jod-Telluräthyl. Schwefelsäure fällt aus der Lösung des Salzes orangegelbes Telluräthyljodür. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird dann durch Chlorwasserstoffsäure farbloses Telluräthylchlorür ausgeschieden. Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung ein sehr leicht schmelzbares, beim Erkalten halb erstarrendes Gemenge von Telluräthyljodür und Telluräthyl.

Die Analysen dieser Brom- und Jodverbindungen habe ich für überflüssig erachtet, denn ihre Zusammensetzung geht mit Sicherheit aus ihrem Verhalten und ihrer Entstehungsweise hervor.

Cyanwasserstoffsäure ist ohne Wirkung auf das Oxychlorür. Es krystallisirt unverändert wieder heraus. Eben so wenig konnte mit dem freien Telluräthyloxyd eine Verbindung hervorgebracht werden.

Flufssäure fällt aus der Lösung des Oxychlorürs Telluräthylchlorür, und in der Flüssigkeit bleibt eine lösliche Fluorverbindung, aus welcher Salzsäure Telluräthylchlorür fällt. Die Lösung des salpetersauren Telluräthyloxyds wird nicht durch Flufssäure gefällt, und das freie Telluräthyloxyd bildet mit dieser Säure eine krystallinische, leicht lösliche Verbindung, ein Verhalten, worin das Fluor ebenfalls auffallend von den andern Salzbildern abweicht *).

Durch Zersetzung der oben beschriebenen Verbindungen mit Silberoxydsalzen mufste es möglich seyn, Sauerstoffsalze des Telluräthyloxyds von bestimmter Zusammensetzung hervorzubringen. Dieſs hat sich vollkommen bestätigt; aber aus Mangel an Material konnte ich diese Verhältnisse nur unvollständig verfolgen.

Schwefelsaures Telluräthyloxyd, $C^4H^5TeOH + C^4H^5TeO\ddot{S}$. Dieses Salz wurde dadurch erhalten, dafs in eine Lösung des krystallisirten Telluräthyl-Oxychlorürs so lange eine heifs gesättigte Lösung von neutralem schwefelsaurem Silberoxyd getropft wurde, als noch Chlorsilber niederfiel. Die abfiltrirte Lösung schied beim Verdunsten zuerst noch etwas schwefelsaures Silberoxyd aus; dann krystallisirte das neue Salz in

*) Dazu gehört namentlich, wie Louyet zuerst hervorhob, die grofse Verschiedenheit in den Löslichkeitsverhältnissen der Verbindungen des Silbers und Calciums mit Fluor und die derselben Metalle mit den anderen Salzbildern. Ferner ist es auffallend, dafs chlorsaures Kali und die Superoxyde auf Flufssäure ohne Wirkung sind. Eben so wenig wird glühender Flufsspath durch wasserfreie Schwefelsäure zersetzt, während diese das Kochsalz, unter Freimachung des Chlors, in schwefelsaures Salz verwandelt.

Gruppen von kleinen, kurzen, farblosen Prismen. Durch Umkrystallisiren wurde es vollkommen rein erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen für sich entwickelt es ein Gas und Telluräthyl, unter Zurücklassung von metallischem Tellur. Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung ölförmiges Telluräthyl.

0,432 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben mit Chlorbarium 0,190 schwefelsauren Baryt, entsprechend 15,10 pC. Schwefelsäure. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirte nach dem Verdunsten regenerirtes Telluräthyl-Oxychlorür.

Nach der Formel $2\,C^4H^5TeO + \ddot{S}$ müfste das Salz 16,5 pC. Schwefelsäure enthalten. Nimmt man aber darin 1 Aeq. Wasser an, welches die Stelle des zweiten Säureatoms vertreten würde und nicht ohne Zersetzung des Salzes abscheidbar wäre, so würde der Schwefelsäuregehalt 15,91 pC. betragen, was mit dem gefundenen besser stimmt.

Oxalsaures Telluräthyloxyd, $C^4H^5TeO\dot{H} + C^4H^5TeO\dot{C}$. Es wurde erhalten durch Digestion des zerriebenen Oxychlorürs mit Wasser und überschüssigem oxalsaurem Silberoxyd. Die Zersetzung trat augenblicklich ein. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirte das Salz in kleinen Gruppen von kurzen, klaren Prismen. Es ist in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen schmilzt es, kocht, entwickelt viel Telluräthyl und ein krystallinisches Sublimat und hinterläfst metallisches Tellur.

0,458 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, in Wasser gelöst und durch neutrales Chlorcalcium zersetzt, gaben nach dem Glühen des gefällten oxalsauren Kalks 0,095 kohlensauren Kalk, entsprechend 0,06806 oder 14,86 pC. Oxalsäure.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Lösung wurde durch Abdampfen concentrirt, mit etwas chlorsaurem Kali und dann mit überschüssiger concentrirter Salzsäure versetzt, bis zur Zerstörung des ausgeschiedenen Telluräthylchlorürs digerirt und durch Abdampfen concentrirt. Das Tellur wurde dann

durch schwefligsaures Ammoniak gefällt. Es betrug 0,235 Grm. oder 51,31 pC.

Nach der Formel $2\,C^4H^5TeO + \dot{G}$ müfste das Salz 53,83 pC. Tellur und 15,10 pC. Oxalsäure enthalten.

Nimmt man aber auch hier 1 Aeq. in der Wärme nicht abscheidbares Wasser an, so mufs es 51,87 Tellur und 14,56 Oxalsäure enthalten, was mit der vorangestellten Formel nahe genug stimmt, um über die wahre Zusammensetzung keinen Zweifel zu lassen.

Dem zufolge würden also diese Salze, nach der gewöhnlichen Ansicht, als Doppelsalze zu betrachten seyn, bestehend aus dem neutralen schwefelsauren oder oxalsauren Salz, verbunden mit dem Hydrat des Telluräthyloxyds. Uebrigens ist hervorzuheben, dafs beide auf Lackmus sauer reagiren.

Ob die darin enthaltene Base identisch ist mit der, welche bei den Versuchen von Mallet durch unmittelbare Oxydation des Telluräthyls mit Salpetersäure oder durch Zersetzung des Telluräthylchlorürs mit Silberoxyd erhalten wurde, oder ob sie davon verschieden ist und ein doppelt so hohes Atomgewicht hat, dem gemäfs die Zusammensetzung jener Salze durch $C^4H^{10}Te^2O^2 + \dot{H}\ddot{S}$ ausgedrückt werden müfste, lasse ich dahin gestellt seyn.

Was die Isolirung der Base selbst betrifft, so scheint sie nicht ohne partielle Zersetzung derselben möglich zu seyn. Ich habe darüber folgende Beobachtungen gemacht:

Als eine gesättigte Lösung des krystallisirten Oxychlorürs mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt wurde, entstand sogleich Chlorsilber. Allein die Masse liefs sich nicht filtriren, das überschüssige Silberoxyd lief mit durch. Sie wurde daher im Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft, wobei sie stark nach Telluräthyl zu riechen anfing und alles Ungelöste schwarz wurde. Nach der Verdünnung mit Wasser liefs sich die Flüssigkeit nun klar abfiltriren.

Als sie im Wasserbade wieder zur Syrupdicke concentrirt wurde, roch sie wieder nach Telluräthyl und fing plötzlich an unter Aufblasen ein Gas (aufgenommene Kohlensäure?) zu entwickeln. Sie hinterliefs zuletzt eine weifse, amorphe Masse, die bei der Auflösung in Wasser eine weifse Substanz (tellurige Säure?) zurückliefs. Die Lösung reagirte alkalisch, und Salzsäure fällte daraus Chlortelluräthyl. Aus Salmiak entwickelte sie Ammoniak.

Ein zweiter Versuch bestand darin, dafs eine Lösung des schwefelsauren Telluräthyloxyds mit einer heifs gesättigten Lösung von Barythydrat zersetzt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und die Flüssigkeit, zur Entfernung des letzteren, vor dem Filtriren längere Zeit digerirt wurde. Beim Abdampfen im Wasserbade roch sie beständig nach Telluräthyl. Als sie terpentindick geworden war, trat auch hier plötzlich eine schäumende Gasentwicklung ein, ganz so wie wenn das kohlensaure Telluräthyloxyd die Eigenschaft hätte, unter solchen Umständen die Kohlensäure zu verlieren. Dabei war es sonderbar, dafs die Gasentwicklung selbst in der erkalteten Masse von Neuem eintrat, sobald diese berührt wurde.

In dieser terpentindicken Masse zeigten sich allmälig Spuren von Krystallisation. Sie reagirte stark alkalisch, wiewohl sie frei von Baryt war. Kurz nach der Darstellung brauste sie mit Säuren, aber nach 24 Stunden that sie dies nicht mehr. Mit Salpetersäure gab sie ein krystallinisches Salz. Chlorwasserstoffsäure schied sogleich liquides Telluräthylchlorür daraus ab.

Das Telluräthyloxyd scheint demnach halb liquid, alkalisch reagirend, leicht zersetzbar und nur schwierig in fester Form darstellbar zu seyn. In sehr concentrirter Kalilauge ist es unlöslich; denn erwärmt man das salpetersaure Salz oder das krystallisirte Oxychlorür mit concentrirter Kalilauge, so wird

das Telluräthyloxyd in farblosen, nach Telluräthyl riechenden, ölförmigen Tropfen ausgeschieden, die bei Zumischung von Wasser wieder aufgelöst werden.

Es ist vorauszusehen, dafs sich alle hier beschriebenen Verhältnisse mit dem Methyl und dem anderen Alkoholradicale wiederholen werden, und in Betracht der vielversprechenden Fruchtbarkeit dieser Felder will ich für diejenigen, die es bearbeiten wollen, noch einige Bemerkungen über die Darstellung des Telluräthyls und ähnlicher Körper mittheilen.

Das dazu erforderliche Tellurkalium bereitet man am besten durch Glühen von 1 Th. Tellurpulver mit der Kohle von 20 Th. Weinstein. Wegen der pyrophorischen Eigenschaft des so erhaltenen Tellurkaliums ist es nicht rathsam, diese Operation in einem Tiegel vorzunehmen. Am sichersten geschieht sie in einer Porcellanretorte, die man mit einem langen, rechtwinklig gebogenen Gasrohr versieht. Man erhält die Retorte 3 bis 4 Stunden lang in Rothglühhitze, nämlich so lange, als noch Kohlenoxydgas entwickelt wird. Dann senkt man das Gasrohr in einen grofsen, mit getrocknetem Kohlensäuregas gefüllten Kolben, damit sich die Retorte und die poröse Masse darin während des Erkaltens mit Kohlensäuregas ausfüllen können.

Nach dem völligen Erkalten gieſst man in die Retorte den gröfsten Theil der erforderlichen concentrirten Lösung von äthyloxydschwefelsaurem Kali, bereitet mit vorher ausgekochtem Wasser, verschliefst die Retorte sogleich wieder luftdicht und erwärmt sie längere Zeit unter häufigem Umschütteln bis zu 40 bis 50°. Auf je 1 Th. angewandtes Tellur nimmt man 3 bis 4 Th. festes äthyloxydschwefelsaures Salz. Während dessen füllt man den Kolben, worin man die Destillation vornehmen will, durch eine bis auf den Boden reichende Gasröhre mit Kohlensäuregas. In diesen gieſst man hierauf so rasch wie möglich aus der Porcellanretorte die purpurrothe

Flüssigkeit sammt dem Ungelösten, füllt die Porcellanretorte rasch von Neuem mit Kohlensäuregas und gießt dann, um sie auszuspülen, den Rest des aufgelösten äthyloxydschwefelsauren Salzes hinein, womit man sie verschlossen von Neuem digerirt. Diese Umständlichkeiten sind erforderlich, wenn man nicht einen großen Theil des bei Luftzutritt so leicht oxydirbaren Telluralkaliums verlieren will. Alsdann verbindet man den Kolben mit dem Kühlrohr und unterwirft die Masse, worin schon die Bildung des Telluräthyls begonnen hat, der Destillation, indem man sie ununterbrochen in gelindem Sieden erhält. Der Kolben erfüllt sich dabei mit gelbem Telluräthylgas, ganz von der Farbe des Chlors. Das Telluräthyl destillirt mit Wasser über und sinkt in Tropfen darin unter. Zuletzt, wenn ungefähr $\frac{4}{5}$ vom Einfach-Telluräthyl übergegangen sind, kommt noch etwas Bitelluret, verschieden von dem anderen durch seine schwarzrothe Farbe *).

Um aus dem Telluräthyl das Chlorür zu bereiten, löst man es, nachdem man das meiste Wasser davon abgegossen hat, in einem langhalsigen Kolben in mäßig starker Salpetersäure auf, was bei gelindem Erwärmen unter starker Erhitzung und Entwicklung von Stickoxydgas in wenigen Augenblicken stattfindet. Ist die Säuremenge unzureichend, so entsteht eine gelbe Lösung, weil das noch unoxydirte Telluräthyl in dem entstandenen salpetersauren Salz löslich ist. Durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure wird die Lösung farblos. Das beigemengte Bitelluret widersteht länger der Auflösung.

---

*) Wahrscheinlich ist dieses Bitelluret am richtigsten als die dem Telluräthyloxyd entsprechende Verbindung des Telluräthyls mit Tellur, als das Telluret des Telluräthyls $= C^4H^5Te + Te$ zu betrachten.

Wird die erhaltene Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so erhält man das salpetersaure Telluräthyloxyd in fester, krystallinischer Form. Zur Bereitung des Chlortelluräthyls hat man nicht nöthig abzudampfen, sondern man vermischt unmittelbar die Lösung, die jedoch nicht zu viel freie Salpetersäure enthalten darf, in einem schmalen Cylinder mit concentrirter Salzsäure. Aus dem milchigen Gemische scheidet sich das Telluräthylchlorür als ein farbloses, schweres, klares Oel ab. Man hebt die Flüssigkeit davon ab und wäscht es wiederholt mit Wasser. Dabei ist jedoch zu bemerken, dafs es sowohl in Wasser als auch in concentrirter Salzsäure etwas löslich ist. Beim gelinden Verdunsten dieser Lösung scheidet es sich wieder in Oeltropfen ab.

Bei der Seltenheit des Tellurs ist es wichtig, bei solchen Untersuchungen so wenig wie möglich zu verlieren. Am besten ist es, in die gesammelten tellurhaltigen Flüssigkeiten und sonstigen Abfälle Chlorgas zu leiten oder die Masse in einer Schale mit chlorsaurem Kali und roher Salzsäure zu behandeln, zu filtriren, durch Abdampfen zu concentriren und das Tellur dann durch schweflige Säure zu fällen. So lohnt es sich namentlich auch, den kohligen Rückstand von der Bereitung des Telluräthyls nach dem Abfiltriren zu behandeln, da er ungeachtet aller Vorsicht stets gefälltes Tellur enthält. Nach der Reduction durch schweflige Säure mufs man die vom Tellur abfiltrirte Flüssigkeit stets von Neuem eindampfen und von Neuem mit schwefliger Säure behandeln, da gewöhnlich beim ersten Mal nicht alles Tellur gefällt wird.

Ueber sogenanntes Ungarweinöl;

von Dr. *H. Schwarz* in Breslau.

Die ziemlich ausgebreitete Fabrikation von feineren Likören in Breslau verschaffte einem herumziehenden Händler mit sogenanntem Ungarweinöl einen ziemlich bedeutenden Absatz seiner Waare, obgleich er dieselbe sehr hoch im Preise hielt, nämlich 69 Thl. das Pfund.

Seinen Angaben nach sollte es in Ungarn aus Weintrestern destillirt werden. Da dasselbe sich, in sehr geringen Menge, sehr geeignet zeigte zur Fabrikation von künstlichem Cognak, so dafs man denselben kaum vom echten unterscheiden konnte, wurde ich aufgefordert, dasselbe zu analysiren.

Die mir übergebene kleine Probe, stellte ein ziemlich dünnflüssiges Oel dar, dessen in concentrirtem Zustande nicht gerade angenehmer Geruch tagelang an den Fingern haftete.

Es trübte sich nicht beim Vermischen mit Wasser, enthielt daher keinen Alkohol beigemengt.

Als ich aber dasselbe mit einer schwachen Kalilauge kochte, löste es sich klar auf, und Alkohol ging über, der nach Zufügen von trockenem kohlensaurem Kali sich als wasserklare Schicht abschied. Dies bewies, dafs eine Aetherart vorhanden war. Bei der Sättigung des Kali durch Säure schied sich eine ölartige Schicht an der Oberfläche ab; bei der Destillation derselben mit Wasser ging eine flüchtige, ölartige Säure mit über, während in der Retorte eine krystallinisch erstarrende Fettsäure zurückblieb, die ich ihrem Ansehen nach für Margarinsäure zu halten geneigt bin.

Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron übersättigt, wobei einige schwach nach Citronenöl riechende Tropfen auf der Flüssigkeit zurückblieben, zur Trockne verdampft, und wieder mit absolutem Alkohol aufgenommen, welcher beim

abermaligen Verdampfen eine gelbliche, amorphe Masse zurückliefs. Diese, in wenig Wasser gelöst, gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen käsigen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser nur theilweise wieder löste. Aus der heifsen Lösung setzten sich beim Erkalten kleine, weifse Körnchen ab. 0,360 Grm. derselben, im Vacuum getrocknet, gaben 0,170 Grm. Ag = 47,22 pC.

Oenanthsaures Silber verlangt 47,30 pC. Ag.

Dieser Analyse nach könnte das fragliche Oel wohl den angegebenen Ursprung haben. Jedenfalls könnte es aber auch ebenso gut auf künstlichem Wege erzeugt seyn. Das Fuselöl des Kornbranntweins enthält nach Mulder neben Kartoffelfuselöl, Oenanthsäure, Margarinsäure und sogenanntes Kornöl. Würde man dasselbe mit Kali destilliren, so würden die Säuren, daran gebunden, zurückbleiben, während der Amylalkohol entfernt würde. Wenn man nunmehr die Kalisalze mit überschüssiger Schwefelsäure und Alkohol destillirte, so würde man ein Product erhalten, das bis auf das citronenartig riechende Oel in seiner Zusammensetzung dem vorliegenden Präparat ganz gleich käme.

Leider habe ich mir noch kein Kornfuselöl verschaffen können, um durch die Synthese die Analyse zu bestätigen.

Ueber die Säure in unreifen Weintrauben; von *Demselben.*

Im vorigen Jahre gelangten nur sehr wenige Trauben zur Reife. Ich preßte eine gröfsere Menge davon aus, und nachdem ich durch Aufkochen das Eiweifs entfernt hatte, versetzte ich das Filtrat mit Kalkmilch im Ueberschufs. Es entwickelte sich ein stechend urinöser Geruch (nicht ein rein

ammoniakalischer), und aus dem kochenden Filtrat von dem zu Boden gefallenen überschüssigen Kalk setzte sich eine grofse Menge harter, schwach gelblich gefärbter Körner ab.

Diese waren nichts Anderes als äpfelsaurer Kalk, wie die Bildung des sauren Kalksalzes beim Auflösen in Salpetersäure, das Bleisalz und endlich die Analyse bewies. 0,500 Grm. gaben nach dem Glühen 0,231 Grm. $CaO + CO^2 = 0{,}1293$ Grm. $CaO = 25{,}86$ pC. CaO.

Die Formel $2\,(CaO + \bar{M}a) + 5\,Aq$ verlangt 25,80 pC. CaO.

Vielleicht dafs in den unreifen Trauben Asparagin enthalten ist, welches die Bildung von Aepfelsäure und Ammoniak beim Kochen mit Kalk bewirkt.

Neue Methoden, das Kupfer, das Blei und die Schwefelsäure auf mafsanalytischem Wege zu bestimmen;

von *Demselben.*

I. *Bestimmung des Kupfers.*

Das Kupfer findet in seinen Legirungen und Salzen eine so ausgebreitete Verwendung, die Analyse seiner Erze ist für den hüttenmännischen Betrieb so wichtig, dafs vielfältige Versuche gemacht worden sind, um eine einfache quantitative Bestimmung desselben aufzufinden. Die Gewichtsanalyse, ich meine die Fällung als Kupferoxyd, erfordert schon bei Substanzen, welche kein anderes Metall als Kupfer enthalten, wegen des anhängenden Kalis ein sehr langwieriges Verfahren, welches bei Gegenwart von Eisen oder Zink wegen der nöthigen Anwendung von Schwefelwasserstoff äufserst complicirt

und unangenehm wird. Die dokimastische Bestimmung auf trockenem Wege leidet an grofser Ungenauigkeit. Wenn man nun andererseits die maſsanalytischen Methoden betrachtet, so ist zuerst das Verfahren von Jacquelain, aus der mehr oder weniger intensiven blauen Farbe einer ammoniakalischen Kupferauflösung auf den Kupfergehalt zu schliefsen, wohl kaum geeignet für eine irgend genaue Analyse. Das Verfahren von Pelouze, eine titrirte Auflösung von Schwefelnatrium zu einer kochenden ammoniakalischen Lösung des Kupfers so lange hinzuzufügen, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos erscheint, giebt zwar bei sehr grofser Gewandheit des Experimentirenden ziemlich genaue Bestimmungen; indessen, wenn man bedenkt, dafs die Temperatur sehr genau beobachtet, dafs die Schwefelnatriumlösung fast zu jeder Bestimmung neu titrirt werden mufs, dafs endlich wenigstens zuletzt vor jedem Zufügen derselben das Klären der Flüssigkeit abgewartet werden mufs, und dafs diese dabei fast augenblicklich sich von der Oberfläche aus wieder blau färbt, so wird man begreifen, dafs dieses Verfahren immer noch wenig Anwendung gefunden hat. Es ist mir nunmehr gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, bei der die eigentliche Bestimmung ganz identisch ist mit der so ausgezeichnet einfachen und genauen Eisenbestimmung von Marguerite. Das übermangansaure Kali bildet bei dieser, so wie bei den beiden folgenden Bestimmungen die titrirte Flüssigkeit, aus deren verbrauchtem Volumen das Resultat gefunden wird. Mein Verfahren basirt sich nunmehr auf folgende Reactionen. Wird eine Kupferauflösung mit einer gröfseren Menge von Weinsäure und Kali versetzt, so erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit. Erwärmt man dieselbe, und fügt nun eine hinreichende Menge einer reducirenden Substanz, z. B. arsenige Säure oder Traubenzucker hinzu, so fällt nach kurzer Zeit absolut alles Kupfer als Kupferoxydul zu Boden.

Pelouze hatte anfangs diesen Weg betreten, indem er zu der alkalischen Lösung von Kupferoxyd eine titrirte Traubenzuckerlösung bis zur Entfärbung hinzufügte. Er hatte denselben indessen deßhalb wieder verlassen, weil die Mengen des nöthigen Traubenzuckers zu sehr variirten. Wie mir vielfältig wiederholte Versuche darthaten, nimmt der Traubenzucker je nach der Temperatur, dem Kaligehalte der Flüssigkeit etc. schwankende Mengen Sauerstoff, zwischen 4 und 5 Aeq., aus dem Kupferoxyd auf. Die Bestimmung des Traubenzuckers nach Mulder, der das dadurch gefällte Kupferoxydul wägt, möchte daher nicht ganz genau seyn, abgesehen davon, daſs das Kupferoxydul sich nur schwierig ganz auswaschen läſst.

Besonders letzterer Umstand wies deutlich auf eine maſsanalytische Bestimmung hin, bei der man das anhängende Kali ganz vernachlässigen kann, und nur die reducirende Wirkung des Kupferoxyduls in Anwendung bringt.

In der That, wenn man dasselbe mit reinem Eisenchlorid und Salzsäure übergieſst, und alsdann gelinde erwärmt, so löst es sich mit gröſster Leichtigkeit auf, indem folgende Umsetzung vor sich geht:

$$Cu^2O + Fe^2Cl^3 + ClH = 2\,CuCl + 2\,FeCl + HO.$$

Für je 1 Aeq. Kupfer haben wir 1 Aeq. Eisenchlorür, das sich nun nach dem Marguerite'schen Verfahren durch Zufügen einer Chamäleonlösung auf das allereichteste und genaueste bestimmen läſst.

Das practische Verfahren ist nunmehr folgendes. Setzen wir vorderhand ein reines Kupferoxydsalz voraus. Die abgewogene Kupferverbindung, in Wasser oder durch Salpetersäure gelöst, wird in eine ziemlich geräumige Porcellan- oder Platinschale gebracht und in der Kälte mit einer Auflösung von neutralem weinsaurem Kali und Aetzkali im Ueberschuſs versetzt. Die so erhaltene tief dunkelblaue Lösung wird

nunmehr mit einer wässerigen Trauben- oder Milchzuckerlösung in hinreichender Menge versetzt, worauf man so lange im Wasserbade erwärmt, bis die klare Flüssigkeit am Rande eine braune Färbung zeigt, zum Beweis, dafs alles Kupfer gefällt ist, und das Kali nun auf den Traubenzucker bräunend wirkt. Als Traubenzucker kann man entweder den käuflichen Stärkezucker oder auch geradezu eine Honiglösung anwenden. Am besten ist es wohl, reinen Milchzucker zu benutzen. Nachdem sich der Niederschlag etwas abgesetzt hat, was sehr rasch geschieht, schreitet man zum Abfiltriren, zu dem man sich des gewöhnlichen Filtrirpapiers ohne Bedenken bedienen kann. Es geht meistentheils eine tiefbraune Flüssigkeit durch, die in dickeren Schichten fast undurchsichtig erscheint. Kommt nun beim Auswaschen reineres Wasser hinzu, so erscheint oft die Berührungsstelle beider Schichten gelblich trübe, eine Erscheinung, die aber beim Vermischen sogleich verschwindet und keineswegs auf durchgegangenes Kupferoxydul deutet. Das rückständige Kupferoxydul mufs so lange, am besten mit heifsem Wasser, ausgewaschen werden, bis das Wasser farblos abläuft. Es erscheint nicht selten, besonders, wenn man zu lange erwärmt hat, etwas mifsfarbig. Indessen rührt dies nur von einem etwas dichteren Aggregatzustande her, und hat auf das Resultat der Analyse nicht den mindesten Einfluss.

Häufig sitzt ein kleiner Theil des Kupferoxyduls hartnäckig an den Wänden der Schale fest. Man braucht sich indessen gar keine Mühe zu geben, denselben loszubekommen, indem der Niederschlag doch nachher in der Schale selbst wieder aufgelöst wird. Den auf dem Filter wohl ausgewaschenen Niederschlag bringt man mit demselben in die Schale zurück, und übergiefst ihn mit überschüssigem Eisenchlorid und verdünnter Salzsäure. Das Eisenchlorid mufs natürlich gleich frei von Eisenoxydul und von überschüssiger Salpetersäure seyn, kann aber einen bedeutenden Ueberschufs

von Salzsäure enthalten. Man thut daher wohl, das käufliche Eisenchlorid nochmals mit etwas Salpetersäure und einem Ueberschufs von Salzsäure zur Trockne zu verdampfen, wo man dann sicher seyn kann, das passende Präparat zu erhalten.

Beim gelinden Erwärmen löst sich das anfangs entstandene Kupferchlorür mit Leichtigkeit auf, besonders wenn man durch Umrühren die Oberfläche erneuert.

Die entstandene grüne Lösung wird nun durch ein geräumiges Filter in einen hinreichend grofsen Kolben filtrirt, die Reste des ersten Filters ebenfalls darauf gebracht und alles sorgfältig mit heifsem Wasser ausgewaschen. Bei Anwendung des gewöhnlichen Filtrirpapiers, das tüchtig mit heifsem Wasser benetzt seyn mufs, erfolgt diese Filtration aufserordentlich schnell.

Das Filtrat wird noch mit etwas Salzsäure versetzt, und dann noch so viel kaltes Wasser zugefügt, dafs die Temperatur nicht viel über 30° C. beträgt, weil sonst aus dem übermangansauren Kali Spuren von Chlor entwickelt werden könnten.

Das übermangansaure Kali wird mit reinem Eisendraht titrirt. Gewöhnlich wiege ich 0,281 Grm. des feinsten Klaviersaitendrahts ab, eine Menge, die mit Berücksichtigung der kleinen Menge beigemengter Verunreinigungen 0,280 Grm. oder 1 Aeq. entspricht.

Wird diese Menge durch ungefähr 20 CC. Chamäleonlösung oxydirt, so fallen die Analysen hinreichend genau aus. Durch gröfsere Verdünnung erreicht man natürlich gröfsere Genauigkeit.

Sind fremde Metalle beigemischt, so kann man sie entweder vor der Fällung des Kupferoxyduls abfiltriren, oder sie bleiben auch nach derselben gelöst, und lassen sich durch die Filtration entfernen.

Gold und Platin lösen sich nicht in Salpetersäure, Silber und Quecksilberoxydul lassen sich durch Salzsäure, ebensogut aber auch, wie das Quecksilberoxyd durch Kali, selbst bei Gegenwart von Weinsäure fällen. Antimon und Zinn bleiben beim Auflösen in Salpetersäure als Oxyde zurück. Bleioxyd und Zinkoxyd, sowie Thonerde und Chromoxyd, lösen sich für sich in Kali, Wismuthoxyd und Manganoxyd bei Gegenwart von Weinsäure.

Das Nickeloxyd wird zwar theilweise gefällt, wirkt indessen nicht reducirend und stört also die Analyse in keiner Art. Versetzt man Eisenchlorid mit einer hinreichenden Menge von Weinsäure und Kali, so erhält man eine bräunliche Auflösung, die erst nach längerem Kochen, keineswegs aber beim Erwärmen im Wasserbade, Eisenoxyd fallen läfst. Sollte dasselbe aber auch in kleinerer oder gröfserer Menge dem Kupferoxydul sich beimengen, so entsteht natürlich beim Auflösen in Eisenchlorid und Salzsäure nur ein wenig Eisenchlorid mehr, und es ist also keinerlei Einflufs auf die Kupferbestimmung zu fürchten, während beim Pelouze'schen Verfahren die Fällung des Eisenoxydes durch Ammoniak immer einen kleinen Kupferverlust verursacht, indem Kupferoxyd mit dem Eisenoxyde niederfällt.

Um nun zu den Analysen überzugehen, die als Belege für die Genauigkeit der Methode dienen sollen, so will ich nur folgende hier anführen.

1) 0,280 Grm. Fe (1 Aeq.) brauchen 17,5 CC. Chamäleon.

2) 0,317 Grm. galvanisches Kupfer (1 Aeq.) brauchen ebenfalls 17,5 CC.

0,280 Grm. Fe brauchen 17,1 CC. Chamäleon.

0,317 Grm. galvanisches Kupfer bedürfen genau ebensoviel.

3) Es wurde durch eine fremde Person galvanisches Kupfer abgewogen; ich bedurfte 12,1 CC. der Chamäleon-

Lösung vom vorigen Titre = 0,219 Grm. Cu. Es fand sich, daſs gerade diese Menge abgewogen worden war.

4) Kupfervitriol geglüht.

1,1835 Grm. bedürfen 16,9 CC. Chamäleon (vom Titre 0,493 Grm. Cu pro 17,8 CC.) = 0,46813 Cu = 39,55 pC. Cu. Die Formel $CuO + SO^3$ erfordert 39,77 pC. Cu.

5) Kupferlasur von Chessy in sehr schönen Krystallen.

0,2315 Grm. brauchen 7,0 CC. = 0,1268 Grm. Cu = 54,77 pC. | 0,317 Grm. Cu
0,4020 Grm. » 12,0 CC. = 0,2200 Grm. Cu = 54,79 pC. | 17,5 CC.

Die Formel $2\,(CuO + CO^2) + CuO + HO$ erfordert 54,07 pC.

6) Bronzebohrspähne aus der Strafsburger Geschützgiefserei.

0,315 Grm. hinterlassen beim Auflösen 0,043 Grm. SnO^2 = 0,0337 Grm. Sn = 10,74 pC.

Das Filtrat davon braucht 15,1 CC. Chamäleon (0,317 Grm. Cu = 17,3 CC.) = 0,2772 Grm. Cu = 88,01 pC. Cu.

0,2595 Grm. ohne Abfiltration des SnO^2 mit Kali etc. behandelt, bedurften 12,4 CC. derselben Chamäleonlösung = 0,2270 Grm. Cu = 87,70 pC. Cu.

Aehnliche gelungene und übereinstimmende Resultate gaben die Analysen von Messing, Neusilber, Scheidemünzen. Indem ich dieselben der Kürze wegen übergehe, berühre ich noch die Analysen, die ich in grofser Anzahl mit Kupferrohstein angestellt habe. Derselbe war aus Kupferschiefer aus dem Mansfeldischen erhalten worden. Er wurde fein gerieben, und mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali so lange auf dem Sandbade digerirt, bis der abgeschiedene Schwefel ganz rein gelb erschien.

2,1815 Grm. von Nr. I bedürfen 29 CC. Chamäleon (0,493 Grm. Cu = 17,8 CC.) = 0,82546 Grm. Cu = 37,84 pC.

2,4955 Grm. von ebendemselben bedürfen 38,8 CC. Chamäleon von demselben Titre = 0,93626 Grm. Cu = 37,52 pC.

Nachdem noch andere Sorten von Kupferrohstein auf diese Art mit grofser Uebereinstimmung analysirt worden waren, wurden die Resultate mit denen verglichen, die gleichzeitig von einem tüchtigen Bergprobirer auf gewichtsanalytischem Wege gemacht worden waren, wobei sich eine fast vollkommene Uebereinstimmung herausstellte.

Leider gelang es mir nicht, diese Kupferbestimmungsmethode auf die Bestimmung des Traubenzuckers anzuwenden. Wie ich schon oben berührt habe, schwankt die Menge des aus einer alkalischen Kupferlösung durch eine abgewogene Menge Traubenzucker gefällten Kupferoxyduls zwischen 4 bis 5 Aeq. Cu^2O pro Aeq. Traubenzucker.

0,3675 Grm. Rohrzucker wurden durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt, dann mit überschüssiger alkalischer Kupferoxydlösung so lange erwärmt, bis Alles gefällt schien.

Das abfiltrirte Kupferoxydul bedurfte 13,7 CC. Chamäleonlösung (vom Titre 17,8 CC. pro 0,493 Grm. Cu) = 0,37000 Grm. Cu = 7,9 Aeq. pro Aeq. Rohrzucker = 3,95 Aeq. Cu^2O.

Eine zweite Bestimmung gab 4,45 Aeq. Cu^2O, eine dritte endlich 5 Aeq.

Ganz ähnlich verhielt sich reiner Traubenzucker und Milchzucker.

Wurde frischgefälltes Kupferoxydhydrat mit überschüssigem Baryt und einer unzureichenden Menge Traubenzucker gekocht, dann vom niedergefallenen Kupferoxydul abfiltrirt, und aus dem Filtrat das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, der Baryt alsdann durch Schwefelsäure gefällt, und nochmals filtrirt, so mufste nunmehr in der durchgelaufenen Flüssigkeit das Oxydationsproduct des Traubenzuckers enthalten seyn. Beim Abdampfen erhielt ich indessen nur eine braune schmierige Masse, die ich keiner weiteren Untersuchung unterworfen habe. Obige maßanalytische Bestimmungsmethode wird,

wie ich hoffe, den Kupferhüttenleuten sehr erwünscht kommen. Auch erlaubt sie beim Guſs von Bronzegegenständen, z. B. von Geschützen, eine Analyse anzustellen, während die Legirung noch im Flusse befindlich ist, so daſs man also nach den Ergebnissen der Analyse die etwa noch nöthige Zugabe von Kupfer oder Zinn zu bemessen im Stande ist.

II. *Bleibestimmungsmethode.*

Vor einigen Jahren veröffentlichte ich ein maſsanalytisches Verfahren, das Chromoxyd und die Chromsäure quantitativ zu bestimmen. Als ich mich wieder mit Maſsanalysen zu beschäftigen anfing, führte mich dasselbe auf eine sehr einfache und genaue maſsanalytische Bestimmung des Bleies. Die bis jetzt dazu angewendeten Methoden der Art genügen ihrem Zweck nur sehr unvollständig. Nach Flores Domonte soll man die salpetersaure Bleilösung mit Kali in Ueberschuſs versetzen, von den gefällten fremden Metalloxyden abfiltriren und nun von einer titrirten Schwefelnatriumlösung so lange hinzufügen, bis kein Niederschlag von Schwefelblei mehr erfolgt (oder bei Gegenwart von Zinkoxyd weiſses Schwefelzink niederzufallen anfängt). Diese Art der Analyse wird überhaupt nur dadurch möglich, daſs nur sehr wenig Metalloxyde, wenigstens bei Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Substanzen, in Kali löslich sind. Sie fällt indessen sehr leicht ungenau aus, da überhaupt das Aufhören einer Fällung immer ein unsicheres Kennzeichen ist, und da ferner die Schwefelnatriumlösung sehr leicht ihren Titre verändert.

Das Verfahren von Marguerite, der die kochende alkalische Bleilösung so lange mit Lösung von übermangansaurem Kali versetzt, bis dasselbe nicht mehr durch Bildung von PbO^2 in MnO^2 übergeht, sondern mit dem Kali sich in mangansaures Kali umsetzt, und so der Flüssigkeit eine grüne Färbung ertheilt, ist schon bedeutend genauer, aber auch hier

haben wir einen trübenden Niederschlag, der nebenbei gesagt ein höchst unangenehmes Stoßen der Flüssigkeit bewirkt; ferner muß jede Spur organischer Substanz vermieden werden, und endlich erfolgt auch die Umsetzung des PbO in PbO^2 durch die Uebermangansäure nicht augenblicklich, sondern erst nach längerem Kochen. Dies ist ein Umstand, der, bei der gleichfalls ziemlich rasch erfolgenden Umsetzung des mangansauren Kalis für sich, einen genauen Abschluß des Zufügens fast unmöglich macht.

Das chromsaure Bleioxyd, auf das ich meine analytische Methode basire, ist schon in der Gewichtsanalyse als vollständig passende Bestimmungsform anerkannt. Durch Zufügung einer *überschüssigen* Menge von saurem chromsaurem Kali zu einer *nicht allzusauren* salpetersauren oder essigsauren Bleilösung fällt alles Bleioxyd als *neutrales* chromsaures Bleioxyd zu Boden. Es setzt sich beim gelinden Erwärmen sehr rasch ab, und läßt sich leicht abfiltriren und auswaschen. Selbst eine kleine Menge Salzsäure schadet nicht, und nur wenn dieselbe in großem Ueberschusse vorhanden ist, wird es nothwendig, nach Zufügung des chromsauren Kalis Ammoniak und dann Essigsäure im Ueberschuß hinzuzusetzen. Selbst schwefelsaures Blei, wenigstens frisch gefälltes, geht bei der Digestion mit saurem chromsaurem Kali fast vollständig in chromsaures Bleioxyd über. Ein Ueberschuß von saurem chromsaurem Kali ist bei sauren Lösungen deßhalb zu vollständiger Fällung nöthig, damit die Säure sich eines Theils des Kalis bemächtige, wobei sich mehrfach-saures chromsaures Kali bildet, das nicht auflösend auf das chromsaure Bleioxyd wirkt.

Von den andern Metallen stellt nur das Wismuthoxyd der genauen Bleibestimmung auf diesem Wege ernsthafte Hindernisse in den Weg. Es wird zwar in den analytischen Handbüchern angegeben, daß chromsaures Wismuthoxyd in NO^5

löslich sey und sich dadurch von dem chromsauren Bleioxyd unterscheide. Dies ist indessen immer nur cum grano salis zu verstehen. Es ist richtig, dafs das Wismuthsalz sich in durch gefälltem Zustande in starker Salpetersäure zu einem sauren chromsauren Salz auflöst. Diese starke Säure löst aber auch einen kleinen Theil des chromsauren Bleioxydes. Durch Zufügen von Wasser aber, mehr noch durch das nothwendige Zufügen von überschüssigem chromsaurem Kali, wird basisch-chromsaures Wismuthoxyd wieder gefällt, und mischt sich dem chromsauren Blei bei.

Ich versuchte auch durch Kali Wismuthoxyd zu fällen, indessen schien es mir, als ob dem Wismuthoxyd auch Bleioxyd anhaftete. Durch Vermischen der salpetersauren Lösung beider Metalloxyde mit essigsaurem Natron und Erwärmen gelang es, den gröfsten Theil des Wismuthoxydes zu entfernen; indessen wurden doch 3 bis 4 pC. desselben später mit dem chromsauren Bleioxyd niedergeschlagen. Das Silberoxyd und Quecksilberoxydul, die ebenfalls in schwacher Salpetersäure unlösliche chromsaure Salze geben, können durch sehr verdünnte Salzsäure entfernt werden, ohne dafs dabei Bleioxyd verloren geht. Auch kann man das Hg^2O durch Kochen mit NO^5 in HgO verwandeln, das nicht durch chromsaures Kali gefällt wird. Die andern chromsauren Salze sind sämmtlich in Wasser oder wenigstens in Säuren löslich.

Anstatt nun aber das chromsaure Bleioxyd durch ein bei 100° C. getrocknetes Filter abzufiltriren, und Niederschlag und Filter wieder bei dieser Temperatur zu trocknen und zu wägen, ein Verfahren, das allerwenigstens vier Wägungen nöthig macht, filtrire ich durch gewöhnliches Filtrirpapier, und bringe den gut ausgewaschenen Niederschlag sammt Filter mit einer salzsauren Auflösung einer abgewogenen, überschüssigen Menge Eisen zusammen. Statt jedesmal Eisen abzuwägen, kann man auch ein bestimmtes Volumen

einer Eisenlösung abmessen, indem man vorher durch eine titrirte Chamäleonlösung die Menge des als FeO vorhandenen Eisens bestimmt hat. Das chromsaure Bleioxyd löst sich bei gelindem Erwärmen vollständig zu Cr^2O^3 und PbCl auf, indem für je ein 1 Aeq. CrO^3 oder PbO, 3 Aeq. Fe aus Eisenoxydul in Eisenoxyd übergehen.

$$2\,(PbO + CrO^3) + 6\,FeO = 2\,PbO + Cr^2O^3 + 3\,Fe^2O^3$$

oder

$$CrO^3 + 3\,FeO = \tfrac{1}{2}\,(Cr^2O^3) + \tfrac{3}{2}\,(Fe^2O^3).$$

Bestimme ich nun durch Zufügung der Chamäleonlösung die Menge des unoxydirt gebliebenen Eisens, so giebt mir die Differenz dieser Gröfse mit der anfänglich angewendeten Menge Eisen die Menge des durch die Chromsäure oxydirten Eisens, also auch die Chromsäure, also auch das Bleioxyd.

$$3\ \text{Aeq. Fe} : 1\ \text{Aeq. PbO} = 84 : 112$$
$$3 : 4$$

oder

$$3\,Fe : Pb = 84 : 104$$
$$21 : 26.$$

Das chromsaure Blei wird am besten in einer Porcellanschale gefällt, nachdem man die Flüssigkeit im Wasserbade vorher gelinde erwärmt hat. Auch hier, wie bei dem Kupferoxydul, ist es nicht nothwendig, die letzten, oft hartnäckig anhängenden Spuren des Niederschlags aus der Schale auf das Filter zu bringen, da man letzteres doch zur Behandlung mit dem Eisenchlorür in die Schale wieder zurückbringt. Man thut wohl, dasselbe darin auszubreiten, damit das chromsaure Blei leicht und vollständig mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Auch ist es gut, einen nicht zu kleinen Ueberschufs von Salzsäure zuzufügen. Noch heifs filtrirt man die dunkelgrüne Lösung durch ein geräumiges, mit heifsem Wasser angefeuchtetes Filter, was sehr schnell geschieht, wäscht Alles gut aus und verfährt nun ganz, wie oben beim Kupfer angegeben. Trotz der grünen Farbe der Flüssigkeit kann man

die Rothfärbung durch das Chamäleon sehr scharf erkennen. Indefs, da doch immer ein kleiner Ueberschufs davon nöthig ist, so wird man gut thun, den letzten zugefügten Tropfen, = 0,1 CC., nicht mitzurechnen.

Die Beleganalysen sind nun folgende:

Als Normalbleisalz wurde sehr schön krystallisirtes salpetersaures Bleioxyd benutzt.

1) 0,9005 Grm. davon gaben beim Fällen mit saurem chromsaurem Kali, Filtration durch ein gewogenes Filter und Trocknen bei 100° C. 0,880 Grm. PbO + CrO^3. Die Berechnung verlangt 0,880 Grm.

2) Diese 0,880 Grm. mit der salzsauren Auflösung von 0,562 Grm. Fe erwärmt, oxydirten so viel davon, dafs der Rest noch 7,0 CC. einer Chamäleonlösung (vom Titre 17,2 CC. pro 0,280 Grm. Fe) bedurfte; dies sind 0,1139 Grm. Fe.

0,562 Grm. — 0,1139 Grm. = 0,4481 Fe = 0,2683 CrO^3 = 30,47 pC.

Neutrales chromsaures Blei enthält 30,99 pC.

3) 0,786 Grm. PbO + CrO^3, bei 100° C. getrocknet, mit 0,517 Grm. Fe, brauchen noch 7,2 CC. Chamäleonlösung von demselben Titre = 0,1172 Grm. Fe; Differenz = 0,3998 Grm. Fe = 0,2394 Grm. oder 30,46 pC. CrO^3.

4) 1,0225 Grm. PbO + CrO^3, schwach geglüht, enthalten nach gleicher Methode analysirt 30,92 pC. CrO^3.

Zur Bereitung der Normaleisensolution wurden 5,628 Grm. kleine eiserne Nägel (= 5,600 Grm. reinem Eisen) in Salzsäure gelöst und zu 1 Liter verdünnt; 50 CC. davon entsprechen 0,280 Grm. (oder 1 Aeq.) reinem Eisen.

Sie brauchen 17,3 CC. der Chamäleonlösung.

5) Analyse von salpetersaurem Bleioxyde.

a. 0,382 Grm. PbO + NO^5 und 0,280 Grm. Fe, brauchen noch 5,4 CC. Chamäleon; Differenz 11,9 CC. = 0,1927 Fe = 0,2569 Grm. PbO = 67,27 pC.

PbO + NO^5 enthält der Berechnung nach 67,47 pC. PbO.

b. 0,275 Grm. PbO + NO^5; 0,280 Grm. Fe; 8,7 CC. Chamäleon. Differenz 8,6 CC. = 0,18576 PbO = 67,59 pC. PbO.

Die Berechnung wird vereinfacht, wenn man für jeden CC. Chamäleon das entsprechende Eisen oder Bleioxyd berechnet. Von der angewendeten Lösung entspricht 1 CC. = 0,02159 Grm. PbO.

c. 0,2065 Grm. PbO + NO^5; 0,280 Grm. Fe, 11,1 CC. (von einem andern Titre; 21,4 CC. pro 0,280 Fe). Differenz 10,3 = 0,17969 PbO = 67,43 pC.

d. Analyse von Bleispath (PbO + CO^2) aus der Friedrichsgrube bei Tarnowitz, dort unter dem falschen Namen Chlorblei bekannt. Er enthält Spuren von schwefelsaurem Bleioxyd.

a. 0,459 Grm. PbO + CO^2 mit 0,336 Grm. Fe, 3 CC. Chamäleon (vom Titre 17,5 pro 0,280) = 0,384 PbO = 83,66 pC. Diese rühren her von 82,43 pC. aus dem kohlensauren Bleioxyde (Analyse b) und 1 pC. aus dem 1,36 pC. betragenden PbO + SO^3 (s. Analyse b).

b. 0,4445 Grm. PbO + CO^2; 0,3670 Grm. Fe, 5,7 CC. Chamäleon (vom Titre 17,3 pro 0,280) = 0,3664 PbO = 82,43 pC.

Durch eine Kohlensäurebestimmung im Will'schen Apparat wurden 16,21 pC. Kohlensäure gefunden, zusammen also 98,64 pC. PbO + CO^2 und 1,34 pC. PbO + SO^3. Berechnet man, wieviel 98,64 pC. reines kohlensaures Bleioxyd PbO und CO^2 enthalten müssen, so erhält man :

PbO = 82,44
CO^2 = 16,20*).

*) Die Analyse b wurde von einem meiner Schüler, Hr. v. Gellhorn, nach der neuen Methode ausgeführt. Er trennte das PbO + SO^3 durch Filtration und bestimmte nur das Bleioxyd im Filtrat, während ich alles, auch das im schwefelsauren Bleioxyd bestimmte. Daher die Differenz.

Reinstes Bleiweifs auf diesem Wege untersucht, ergab 84,86 pC. Bleioxyd, 14,37 pC. CO^2 und Wasser und 0,77 pC. Sand etc.

Grünbleierz gab 76,91 pC. Bleioxyd; Bleiglanz von der Friedrichsgrube, in sehr schönen kleinen isolirten Krystallen, gab, fein gerieben und dann in kochender Salzsäure gelöst, 84,66 pC. Pb. Nach der Berechnung müfste er 86,66 pC. Pb enthalten. Derselbe ist aber selten ganz absolut rein.

Wie man also sieht, läfst diese analytische Methode an Genauigkeit und Leichtigkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig.

III. *Schwefelsäurebestimmung.*

Die Schwefelsäure auf mafsanalytischem Wege zu bestimmen, ist bis jetzt nur von Gay-Lussac versucht worden, der sich einer titrirten Lösung von Chlorbarium zu ihrer Fällung bediente. Es ist aber wegen langsamer Klärung der Flüssigkeit aufserordentlich schwierig und langwierig, den Punkt zu treffen, wo auf weiteren Zusatz von Chlorbarium kein Niederschlag mehr erfolgt. Die Wichtigkeit einer einfachen, raschen und genauen Bestimmung der Schwefelsäure für die Technik ist, ich erinnere nur an die Sodafabrikation, so grofs, dafs es sehr wünschenswerth erscheint, eine solche Bestimmung aufzufinden.

Im Anfange versuchte ich aus folgender Reaction Vortheil zu ziehen.

Wird neutraler chromsaurer Baryt in Salzsäure gelöst und mit schwefelsauren Salzen, z. B. schwefelsaurem Natron, versetzt, so bildet sich schwefelsaurer Baryt, und wenn man nun Ammoniak bis zur vollständigen Neutralisation hinzufügt, und dadurch auch den chromsauren Baryt fällt, so bleibt eine der Schwefelsäure äquivalente Menge chromsaures Natron aufgelöst, in dem sich nun die Chromsäure durch Eisen- und

Chamäleonlösung bestimmen läßt. Leider ist der chromsaure Baryt in reinem Wasser, besonders aber in Ammoniaksalzen, nicht ganz unlöslich.

Ich versuchte alsdann die Schwefelsäure dadurch zu bestimmen, daß ich zu ihrer Auflösung eine bekannte überschüssige Menge salpetersaures Bleioxyd zusetzte. Ich glaubte dann durch Zufügen von chromsaurem Kali einen gemengten Niederschlag von schwefelsaurem und chromsaurem Blei erhalten zu können, in dem ich nur die Menge der Chromsäure zu bestimmen hätte, um die Menge des an dieselbe und des an Schwefelsäure gebundenen Bleioxydes durch Rechnung finden zu können. Leider stand dem die Umsetzung des schwefelsauren Bleioxydes mit chromsaurem Kali entgegen.

Frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd ging, wie die Analyse zeigte, durch Digestion mit chromsaurem Kali zu § in chromsaures Bleioxyd über. Es blieb daher nichts übrig, als das schwefelsaure Bleioxyd durch Filtration zu entfernen, und alsdann die rückständige Menge Bleioxyd auf dem eben angegebenen Wege zu bestimmen. Dazu wäre indessen noch eine Filtration, nämlich die des mit dem chromsauren Bleioxyd erzeugten Eisenchlorids, nöthig gewesen. Um diese zu umgehen, bereitete ich mir eine Auflösung von saurem chromsaurem Kali, von der ein bestimmtes Volumen genau ein gleiches Volumen der salpetersauren Bleilösung fällte.

War also schon ein Theil des Bleis durch die Schwefelsäure entfernt worden, so mußte eine äquivalente Menge Chromsäure in dem Filtrat vom chromsaurem Blei zurückbleiben, und konnte nun sogleich durch Zufügen des Eisenchlorürs etc. bestimmt werden.

Es waren also folgende titrirte Auflösungen nöthig:

1) *Die Normaleisenlösung.* 5,600 Fe im Liter; 0,280 Grm. Fe = 1 Aeq. in 50 CC.

2) Die Normallösung des KaO + 2 CrO^3 (Aeq. 147,8); 4,926 Grm. im Liter; 0,2463 Grm. KaO + 2 CrO^3 (= ½ Aeq.) in 50 CC.

3) Die Normalbleilösung; 11,056 Grm. PbO + NO^5 (Aeq. 166) im Liter; 0,5533 Grm. (½ Aeq.) in 50 CC.

6 Aeq. FeO + 1 Aeq. KaO + 2 CrO^3 = Cr^2O^3 + 3 Fe^2O^3.

2 Aeq. PbO + NO^5 + 1 Aeq. KaO + 2 CrO^3 = 2 Aeq. PbO + CrO^3.

1 Aeq. Fe = ½ Aeq. KaO + 2 CrO^3 = ½ Aeq. PbO + NO^5 = ½ Aeq. SO^3 = 0,1333 Grm.

Die 50 CC. Eisenlösung bedurften zu ihrer vollständigen Oxydation 17,3 CC. Chamäleon. Wurden sie partiell durch die freigebliebene Chromsäure oxydirt, so bedurften sie natürlich weniger. Die Differenz der zuletzt gefundenen Zahl mit 17,3 ist also äquivalent der freigebliebenen Chromsäure und der Schwefelsäure.

Man hat also den Ansatz :

17,3 : 17,3 — A = 0,1333 Grm. SO^3 : x.

Ich werde in den unten angegebenen Analysen immer nur die so gefundene Differenz in CC. angeben.

Das practische Verfahren ist sehr einfach. Das schwefelsaure Salz, das natürlich weniger als 0,1333 Grm. SO^3 enthalten mufs, wurde in Wasser gelöst, schwach mit Salpetersäure angesäuert, und dann mit 50 CC. der Bleilösung versetzt. Das Filtrat von dem niedergefallenen schwefelsauren Bleioxyde wurde schwach erwärmt und mit 50 CC. der Lösung von chromsaurem Kali versetzt, das niedergefallene chromsaure Blei wurde abfiltrirt und ausgewaschen, und das Filtrat endlich mit 50 CC. der Eisenlösung versetzt.

Es war nöthig, etwas viel Salzsäure zuzusetzen und schwach zu erwärmen, indem sonst häufig die Reduction der Chromsäure auf dem Stadium der braunen Cr^2O^3+CrO^3 stehen blieb.

Durch einfaches Zufügen der Chamäleonlösung wurde die Analyse vollendet.

Die Gegenwart der Salzsäure schadete nichts, da die Bleilösung zu verdünnt war, als dafs Chlorblei hätte fallen können. Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure bieten kein Hindernifs.

Von den Basen konnten nur diejenigen störend wirken, die mit Chromsäure einen in NO^3 unlöslichen Niederschlag geben. Indessen kann man, wie oben gezeigt, AgO, Hg^2O und BiO sehr leicht vorher durch Kali beseitigen.

Ebenso müfsten die reducirend wirkenden Oxyde, wie SnO, FeO vorher durch Oxydationsmittel unschädlich gemacht werden.

Um nun die zum Beweise der Richtigkeit nöthigen Analysen zu bewirken, so wurden folgende Salze analysirt.

1) *Schwefelsaures Natron, geglüht.*

0,1267 Grm. NaO + SO^3, 9,2 CC. Chamäleon als Differenz = 0,0708 Grm. SO^3 = 55,91 pC.

0,1267 Grm. NaO + SO^3, 9,3 CC. Chamäleon = 0,0716 Grm. SO^3 = 56,51 pC. Die Formel NaO + SO^3 erfordert 56,17 pC. SO^3.

Bei Zusatz von 0,060 Grm. und 0,120 Grm. ClH wurde ganz dieselbe Menge Schwefelsäure gefunden.

2) *Kupfervitriol, krystallisirt.*

0,297 Grm. CuO + SO^3 + 5 aq.; 12 CC. Chamäleon als Differenz = 0,09471 SO^3 = 31,99 pC.; berechnet 32,07 pC.

3) *Kalialaun, krystallisirt.*

0,3485 Grm. Substanz; 15,1 CC. Chamäleon = 0,11627 Grm. SO^3 = 33,41 pC. SO^3; berechnet 33,71 pC. SO^3.

0,3480 Grm. Substanz; 15,2 CC. Chamäleon = 0,11704 Grm. SO^3 = 33,63 pC. SO^3.

4) *Chromalaun.*

0,356 Grm. Substanz; 14,4 CC. Chamäleon = 0,11165 Grm. SO^3 = 31,36 pC.; berechnet 31,80 pC. SO^3.

5) Schwefelsaures Zinkoxyd, bei 160° getrocknet.

0,1225 Grm. ZnO + SO^3 + HO; 7,1 CC. Chamäleon = 0,05467 Grm. SO^3 = 44,63 pC. SO^3; berechnet 44,63 pC.

Untersuchungen über die sauerstoffhaltigen Radicale; von *L. Chiozza* *).

Die neueren Untersuchungen Gerhardt's **) über die wasserfreien einbasischen Säuren haben es aufser Zweifel gestellt, dafs diese Säuren die sauerstoffhaltigen Atomengruppen verdoppelt in sich enthalten, welche in den gewöhnlichen Säuren einfach enthalten sind.

Das Verfahren, nach welchem die Darstellung des Benzoësäure-Benzoats, des Cuminsäure-Cuminats u. a. gelang, liefs auch die Darstellung der Radicale selbst hoffen, in der Art, dafs man die Chlorverbindungen der sauerstoffhaltigen Atomengruppen auf die von den Aldehyden sich ableitenden Metallverbindungen einwirken lasse. Ich will hier die Resultate einiger Versuche mittheilen, welche vollständig die von Gerhardt in dieser Beziehung aufgestellte Ansicht ***) bestätigen.

Unter den Metallverbindungen, welche sich von Aldehyden ableiten, konnte ich mir die von dem Cuminol aus entstehende $C_{10}H_{11}KO$ am leichtesten verschaffen, und in Beziehung auf

*) Compt. rend. XXXV, 225.

**) Diese Annalen LXXXII, 127 und LXXXIII, 112. Hinsichtlich der Gerhardt'schen, auch in obiger Abhandlung angewendeten Schreibweise der Formeln vergl. diese Annalen, LXXXII, 128. D. R.

***) Diese Annalen LXXXIII, 115 f. D. R.

diese Verbindung stellte ich zuerst meine Versuche an. Diese Verbindung erhält man leicht, indem man Cuminol mit Kalium in einem kleinen, mit seinem Deckel versehenen Platintiegel erhitzt. Man reinigt das Product, indem man es zwischen Filtrirpapier auspreſst und es während einiger Zeit in dem luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure stehen läfst, welche rasch das Cuminol absorbirt, das der Einwirkung des Kaliums entgangen war.

Die so erhaltene Substanz wurde nach dem Zusammenbringen mit einer äquivalenten Menge Cumylchlorür bald flüssig und gab damit eine homogene Mischung, die bei gelinder Temperaturerhöhung teigig wurde, wobei sich Chlorkalium abschied.

Die Masse wurde zuerst mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Kali behandelt und zuletzt mit Aether geschüttelt. Die ätherische Schichte, welche alles Cumyl in Lösung enthielt, erhob sich bald an die Oberfläche der Flüssigkeit; sie wurde mittelst einer Pipette abgehoben, und der Aether bei gelinder Wärme verjagt. Es ist inzwischen nothwendig, um das Product von dem darin enthaltenen Wasser vollständig zu befreien, es zu erhitzen, bis es Dämpfe auszustofsen beginnt.

Die Einwirkung, welche zwischen der von dem Cuminol sich ableitenden Kaliumverbindung und dem Cumylchlorür vor sich geht, läfst sich sehr einfach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\K\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Das Cumyl hat das Ansehen eines dicken Oels, welches schwerer ist als Wasser. In der Kälte besitzt es einen nur sehr schwachen Geruch, aber bei gelindem Erhitzen entwickelt es einen angenehmen Geruch, welcher an den der Geranien erinnert.

Es ist bemerkenswerth, dafs das Cumyl die letztere Eigenschaft mit dem ihm homologen Benzoyl $\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}$ theilt, welches von Ettling und von Stenhouse bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds erhalten wurde.

Das Cumyl entzündet sich nur schwierig und brennt mit rufsender Flamme. In einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis hört es gänzlich auf, flüssig zu seyn, so dafs man das Gefäfs umwenden kann, ohne dafs es abfliefst. In diesem Zustand ist es vollkommen farblos und zeigt es keine Spur von Krystallisation; wird es wieder auf die mittlere Temperatur erwärmt, so nimmt es wieder den flüssigen Zustand an.

Es ist ziemlich löslich in siedendem Alkohol, während es in kaltem Alkohol sich nur in sehr kleiner Menge löst.

Das Cumyl kommt bei einer 300° übersteigenden Temperatur ins Sieden, und zersetzt sich dabei zu Cuminsäure und anderen weniger Sauerstoff enthaltenden Producten, während in der Retorte ein schwarzer kohliger Rückstand bleibt.

Bei der Analyse ergab es Zahlen, welche den aus der Formel $C_{20}H_{22}O_2$ sich ableitenden entsprechen.

Erhitzt man Cumyl mit einer kleinen Menge Kalihydrat gelinde, so bildet sich cuminsaures Salz, während sich zugleich der starke und characteristische Geruch des Cuminols entwickelt. Diese Reaction erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} O = \left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\H\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\K\end{matrix}\right\} O.$$

Ich habe einige Versuche angestellt, um das Cumyl-Benzoyl $\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}$ und das Cumyl-Acetyl $\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$ zu erhalten. Aber es war mir bis jetzt unmöglich, diese beiden Substanzen in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustand zu erhalten.

Bei der Einwirkung des Benzoylchlorürs auf die aus dem Cuminol sich ableitende Kaliumverbindung erhält man ein unkrystallisirbares Oel, welches dem Cumyl ähnlich ist und sich leicht in die letztere Substanz verwandelt, wenn man es mit einer Lösung von kohlensaurem Kali erhitzt. Uebrigens scheint schon das Wasser allein diese Umwandlung zu bewirken, welche von keiner Gasentwicklung begleitet ist.

Ich habe die Absicht, noch genauer zu untersuchen, was bei dieser Einwirkung vor sich geht, da mir eine oberflächliche Prüfung ergeben hat, dafs die alkalische Flüssigkeit dem Cumyl-Benzoyl eine Substanz entzieht, deren Krystallform von der der Benzoësäure verschieden ist, und welche unter dem Mikroscop in Form undurchsichtiger, blendend weifser Dendriten erscheint.

Endlich erhielt ich nur Cumyl, als ich auf die von dem Cuminol sich ableitende Kaliumverbindung Chloracetyl (C_2H_3OCl) einwirken liefs und das Product mit einer Lösung von kohlensaurem Kali behandelte.

Ich hoffe, dafs es mir bei der Fortsetzung dieser Versuche gelingen wird, das Acetyl *) und einige andere sauerstoffhaltende Radicale zu isoliren, deren Existenz zu constatiren mir von Wichtigkeit zu seyn scheint.

---

*) Unter Acetyl versteht Chiozza wie Gerhardt (diese Annalen LXXXIII, 115) eine Verbindung, nach der gewöhnlicheren Schreibweise $C_4H_3O_2$ oder $C_2H_3O_4$, die zu der Essigsäure in demselben Verhältnifs stehe, wie das Benzoyl zur Benzoësäure. D. R.

Ueber wasserfreie organische Säuren;

von *Demselben* *).

(Briefliche Mittheilung.)

Erlauben Sie mir, in Ihrer Zeitschrift die Resultate einiger Versuche mitzutheilen, welche ich in Folge der Untersuchungen Gerhardt's über die wasserfreien organischen Säuren angestellt habe. Sie haben zum Zweck, neue Beweise zu Gunsten der von diesem Chemiker über die Constitution der einbasischen Säuren ausgesprochenen Ansicht beizubringen, und über die Beziehungen, welche zwischen diesen und den ihnen correspondirenden wasserfreien Säuren statt haben.

Da die mit der Ameisensäure homologen Säuren ohne Widerrede die in dieser Beziehung für die Untersuchung wichtigsten sind, und die ersten Glieder dieser Reihe (die wasserfreie Essigsäure und Buttersäure) schon von Gerhardt erhalten worden waren, stellte ich Versuche mit Valeriansäure an.

Das Kalisalz dieser Säure eignet sich am besten zu diesen Versuchen; man erhält es vollkommen rein, indem man seine Lösung in Alkohol zur Trockne eindampft und den Rückstand bis zur beginnenden Schmelzung erhitzt. Wird das auf diese Art dargestellte valeriansaure Kali mit Phosphoroxychlorid zusammengebracht, in dem Verhältnifs von 6 Aequivalenten Salz auf 1 Aequivalent Phosphoroxychlorid, so tritt augenblicklich eine sehr heftige Einwirkung ein; der unerträgliche Geruch des Phosphoroxychlorids verschwindet gänzlich, und die Mischung wird zu einer Salzmasse, welche mit einem dicken, nur schwach riechenden Oele getränkt ist.

*) Auch in dieser Abhandlung ist, wie in der vorhergehenden (vgl. S. 102), Gerhardt's Schreibweise der Formeln gebraucht.

Diese letztere Substanz ist das *Valeriansäure-Valerinat* oder die *wasserfreie Valeriansäure.*

Um diese Verbindung rein zu erhalten, behandelt man sie zuerst mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali, dann mit Aether, und läfst dann die ätherische Lösung im Wasserbade abdampfen, nachdem man sie mit Chlorcalcium geschüttelt hat.

Die so gereinigte Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, welche sich genau der Formel $C_{10}H_{18}O_3$ anschliefsen.

Die wasserfreie Valeriansäure ist ein farbloses, ziemlich bewegliches Oel, welches leichter ist als Wasser.

Frisch bereitet besitzt sie einen schwachen Geruch nach Aepfeln, der gar nicht unangenehm ist, aber wenn man sich die Hände damit reibt, nehmen diese den Geruch nach Valeriansäure an, welcher mehrere Tage hindurch beharrt.

Der Dampf reizt die Augen und bringt Husten hervor. Siedendes Wasser verwandelt sie nur sehr langsam in Valeriansäure; diese Umwandlung wird hingegen rasch durch alkalische Lösungen und augenblicklich durch schmelzendes Kali hervorgebracht.

Sie siedet constant bei etwa 215°, und destillirt in Form einer farblosen Flüssigkeit wie Wasser über.

Die Entstehung der wasserfreien Valeriansäure erklärt sich leicht in folgender Weise. Das Phosphoroxychlorid verwandelt bei der Einwirkung auf das valeriansaure Kali einen Theil dieses Salzes in phosphorsaures Kali und *Chlorvaleryl*, wie dies das folgende Schema andeutet:

$$3\left[\begin{matrix}C_5H_9O\\K\end{matrix}\right\}O\Big] + PCl_3O = PK_3O_4 + 3\underbrace{(C_5H_9O\,.\,Cl)}_{\text{Chlorvaleryl.}}$$

Aber das Chlorvaleryl wirkt wiederum auf das valeriansaure Kali in der Art ein, dafs das Endproduct der Reaction in phosphorsaurem Kali, Chlorkalium und wasserfreier Valerian-

säure besteht; diese zweite Periode der Einwirkung erklärt sich nach dem Schema :

$$3\left[\begin{matrix}C_5H_9O\\Cl\end{matrix}\right]+3\left[\begin{matrix}C_5H_9O\\K\end{matrix}\right\}O\Big] = 3\ ClK + 3\left[\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O\Big].$$

Die Richtigkeit dieser Erklärung der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die Salze der einbasischen Säuren ist durch die Versuche Gerhardt's über die wasserfreie Essigsäure und Benzoësäure aufser Zweifel gestellt worden; man kann danach auch voraussagen, dafs man nach diesem Verfahren die wasserfreien Säuren erhalten wird, welche den noch höheren Gliedern dieser Reihe homologer Säuren entsprechen, wie z. B. der Capronsäure, der Pelargonsäure u. a.

Um die Beweise dafür zu vervielfältigen, dafs wirklich die Valerylgruppe zweimal in dem Valeriansäure-Valerianat enthalten ist, stellte ich eine wasserfreie Säure dar, die zwei verschiedene Atomgruppen enthält.

Indem man Chlorbenzoyl auf valeriansaures Kali einwirken läfst, erhält man sehr leicht das *Benzoyl-Valerianat* $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$. Dieses ist ein Oel, schwerer als Wasser, gegen Reagenspapier neutral, und dessen Geruch mit dem der wasserfreien Valeriansäure fast ganz übereinstimmt. Der Dampf davon wirkt beifsend und reizt zu Thränen. Alkalische Flüssigkeiten bilden mit dieser Substanz valeriansaures und benzoësaures Kali. Bei der Analyse ergab sie die durch die Theorie geforderten Zahlen.

Das Benzoyl-Valerianat zerfällt bei der Destillation zu wasserfreier Benzoësäure und wasserfreier Valeriansäure. Doch tritt diese Spaltung nicht so vollständig ein, als bei dem Benzoyl-Acetat, und es ist nöthig, das Product mehrere Male zu rectificiren, bis man die wasserfreie Valeriansäure in reinem Zustande erhält.

Die Eigenschaft der wasserfreien Säuren, sich in Amide oder Anilide zu verwandeln, wenn man sie auf Ammoniakgas oder Anilin einwirken läfst, erlaubte mir, mit der wasserfreien Valeriansäure eine neue Verbindung, das *Valeranilid*, darzustellen, welches in prächtigen verlängerten rectangulären, sehr glänzenden, bei 115° schmelzenden Blättern krystallisirt.

Diese Verbindung entsteht, so wie man die wasserfreie Valeriansäure mit Anilin zusammenbringt. Sie ist wenig löslich in siedendem Wasser, in welchem sie zu klaren Tropfen schmilzt. Bei einer 220° übersteigenden Temperatur destillirt sie grofsentheils unverändert über. Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit. Eine concentrirte und siedende Lösung von kaustischem Kali wirkt darauf nur äufserst schwierig ein, und man mufs schmelzendes Aetzkali anwenden, um eine wahrnehmbare Entwicklung von Anilin zu bewirken. — Die Krystallisation dieser Verbindung bietet einen bemerkenswerthen Umstand, welcher schon von Gerhardt bei der Krystallisation des Ameisensäure-Anilids (Formanilids) beobachtet wurde. Er besteht in Folgendem: Wenn das Valeranilid sich aus seiner Lösung in siedendem verdünntem Weingeist ausscheidet, geschieht dies manchmal in Form ölartiger Tropfen, welche sich während mehrerer Stunden in diesem Zustande aufbewahren lassen, selbst nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit; aber es genügt eine leise Bewegung des Gefäfses, damit die ganze Masse fast augenblicklich zu einem Brei feiner Nadeln werde.

Die Analyse des Valeranilids ergab Zahlen, welche vollkommen mit denen übereinstimmen, die sich nach der dieser Substanz theoretisch zukommenden Formel $C_{11}H_{15}NO$ berechnen.

Ich habe die Absicht, diese Untersuchungen auch auf andere mit der Ameisensäure homologe Säuren auszudehnen, und werde Ihnen die Resultate mittheilen.

Ueber die Sulphostannate;

von Dr. *O. B. Kühn.*

Es gehört gewifs nicht zu den überflüssigen Arbeiten, die Erfahrungen über die Schwefelsalze zu prüfen und, was man leicht vermag, zu vermehren. So grofs der Schatz ist, den wir Berzelius verdanken, man wird dennoch nicht verkennen, daſs Manches darin zu verbessern und zu ergänzen ist. So sind die Erfahrungen über die schwefelzinnsauren Salze gar sehr spärlich: man hat ein paar nothdürftige Notizen über das Kaliumsalz, gleichsam eine der Handhaben des Gegenstandes, und daran schliefsen sich die Analysen des einzigen in der Natur vorkommenden Sulphostannats, des Zinnkieses, an, die eine bestimmte Formel nicht construiren lassen. Dieser Zusammenstellung der bisherigen Erfahrungen habe ich in meinem System der anorganischen Chemie ein paar kleine Anmerkungen beigefügt, mehr um zu zeigen, daſs ich mich auch mit diesem Gegenstande beschäftigte, als um die Sache zu erledigen.

Da die Kaliumsalze Schwierigkeiten bei der Darstellung darbieten, die ich bei der Aermlichkeit meiner Einrichtung nicht überwinden konnte, so veranlafste ich mehre meiner Praktikanten, Versuche zur Darstellung der Natriumsalze zu machen, und diese haben auch glückliche Erfolge gehabt, namentlich hat Herr Höring lange und eifrig hiermit sich beschäftigt und einige Resultate seiner Arbeiten schon mitgetheilt (Zeitschrift f. Pharm. red. v. H. Hirzel, 1851, Nr. 8). Da der Genannte durch seine veränderte Stellung schwerlich die angefangene Arbeit fortzusetzen Gelegenheit finden möchte, so erlaube ich mir nun, meine eigenen Erfahrungen und Beobachtungen über diese Natriumsalze, sowie über andere Sulphostannate, vorzulegen.

Das Kaliumsalz, erhalten durch Digestion von Zinnbioxyd, oder von Zinn-Mono- oder Bi-Sulphid mit wässeriger Auflösung von Kalium-Monosulphid (dargestellt aus neutralem schwefelsaurem Kali durch Glühen mit Kohle) oder mit Pentasulphid (dargestellt durch Einschmelzen eines Gemenges von 1 Thl. kohlensauren Kalis und 1½ Thl. Schwefel nebst der nöthigen Quantität von Kohle), ward aus der dunkelbraunen, bisweilen sogar braunschwarzen Flüssigkeit durch 90procentigen Weingeist als ganz dunkelbraunschwarzer, schwerer, öliger Körper ausgeschieden. Wenn nach einiger Zeit ein geringer schwarzer Absatz (offenbar von Kohle) erfolgt war, verdünnte man die Flüssigkeit mit etwa dem gleichen Volum Wasser, schloss sie in ein passendes Glas ein, und zog sie nach einiger Zeit sorgfältig vom Bodensatz ab; nun ward wieder die Fällung mit Weingeist vorgenommen. Man versuchte durch langsames Abdampfen in einem verhältnissmässig hohen Becherglase, durch Abkühlung der öligen Flüssigkeit, durch vorsichtiges Aufgiessen von noch stärkerem Weingeist Krystalle zu erhalten, aber überall vergebens.

3,518 dieser öligen Flüssigkeit ward einer Temperatur, welche 100° nicht erreichte, ausgesetzt; sie trocknete zu einer orangefarbenen Masse ein, welche beim Abkühlen grünlichgelbe Farbe annahm. Sie hatte 1,318 an Gewicht verloren, = 37,46 pC., und verlor selbst bei ganz schwachem Glühen nichts mehr am Gewicht. Sie löste sich mit Wasser übergossen langsam aber vollständig auf. Die Langsamkeit der Auflösung hing jeden Falles davon ab, dass die zuerst entstandene ölige Flüssigkeit die ungelöste Masse vom Auflösungsmittel trennte; beim Umrühren ging die Auflösung viel rascher vor sich. Diese, sowie die ursprüngliche Auflösung hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, der so zu sagen verwandt ist mit dem, den metallisches Zinn warmen Händen ertheilt. Die Flüssigkeit erhielt sich in einem mit Papier

bedeckten Gefäfse einige Tage anscheinend ohne Veränderung, liefs sich auch zur Trocknifs bringen, ohne einen Rückstand zu liefern, welcher sich nicht vollständig wieder aufgelöst hätte, selbst bei Wiederholung des Abdampfens der Auflösungen und bei Anwendung von starker Hitze.

3,948 der durch Weingeist erhaltenen öligen Flüssigkeit lieferte nach ansehnlicher Verdünnung mit Chlorwasserstoff erhitzt einen gelben Niederschlag, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, was jedoch kein Aufbrausen bewirkte. Nach gehörigem Erhitzen und Abdampfen hinterliefs die abfiltrirte Flüssigkeit beim Abdampfen 1,341 Rückstand, welcher mit Hinterlassung von 0,011 Zinnbioxyd sich wieder in Wasser auflöste und nun rein von Zinn war. Hieraus berechnen sich 0,98281 KaS = 24,89 pC. Das Schwefelzinn ward sorgfältigst getrocknet, und als in einer Glasröhre bei 140° ein Gewichtsverlust nicht mehr zu beobachten war, das Gewicht als das richtige notirt; das Filter war aber verbrannt worden, und man durfte wohl den hier bleibenden Rückstand für reines Zinnbioxyd betrachten; dieses, so wie das Zinnbioxyd vom Kaliumchlorid, zu Zinnbisulphid berechnet, gab mit dem gewogenen Bisulphid eine Gesammtmasse von 1,52135 = 38,51 pC. Demnach war die untersuchte ölige Flüssigkeit zusammengesetzt aus :

KaS	24,89	1	55,2	23,37	1	24,30
SnS_2	38,51	1	91,0	38,53	1	40,05
HO	37,46	10	90,0	38,10	9	35,65
	100,86		236,2	100,00		100,00.

Dafs ein kleiner Ueberschufs von Kaliumsulphid sich hier wohl entschuldigen, und mit Bestimmtheit voraussetzen läfst, ist keine Frage; aber ein anderes Salz als das einfachsaure ist unmöglich anzunehmen. Was das Wasser betrifft, so möchte man dem Versuche nach wohl auch eher für 9 als für 10 Aeq. sich entscheiden, da leicht etwas von der weingeistigen Flüs-

sigkeit eingemengt seyn konnte; auf der andern Seite ist aber in solchen Verbindungen die Zahl 9 eine sehr ungewöhnliche, 10 Aeq. Hydratoïdwasser zeigen sich aber bekannter Mafsen oft genug, wenigstens bei den Sauerstoffsalzen.

Von einer andern Darstellung ward eine unbestimmte Quantität Flüssigkeit in obiger Weise zersetzt, aber dieselbe vorher nicht so stark verdünnt. Das Chlorkalium betrug 0,508, das Schwefelzinn, gut getrocknet, 0,699. Letzteres sah nach dem Trocknen dunkelbraun aus, zeigte zwar gelben Strich, aber von viel dunklerer Farbe als das von der ersten Analyse. Unterdessen war das Verhältnifs zwischen den beiden Elementen des Salzes kein anderes als im ersten Versuche; denn das Chlorkalium ist äquivalent mit 0,3784 Kaliumsulphid und

$$378{,}4 : 699 = 55{,}2 : 102.$$

102 weicht nun allerdings von 91, dem Aequivalent des Zinnbisulphids, beträchtlich ab, allein da das daraus entstehende Zinnbioxyd 0,514 betrug, so ist das Salz wirklich nur einfachsauer; die Ursache der Abweichung wird sich später ergeben.

Mit Natrium stellen sich leicht zwei verschiedene Salze dar. Wird zu eingeschmolzenem Natrium-Pentasulphid Zinn in kleinen Portionen gebracht, so findet eine heftige Einwirkung Statt, der Tiegel fängt an lebhafter zu glühen, die Masse siedet auf und wird weit umher geschleudert. Läfst diese Einwirkung bei neuen Portionen von Zinn an Heftigkeit nach, und laugt man dann die ausgegossene schwarze Masse, welche eine Menge von Zinn-Kugeln und Kügelchen enthält, mit wenig heifsem Wasser aus, so hinterbleibt auf dem Filter neben dem metallischen Zinne eine Quantität dunkel-grau-schwarzer Flittern von Zinnmonosulphid; aus der sehr dunkelgefärbten Flüssigkeit, die man bei gelinder Temperatur langsam abdampft, schiefsen Krystalle des regulären Systems an, meist Octaëder mit abgestumpften Kanten, oft auch mit abgestumpften Ecken; häufig sind die Krystallindividuen ziemlich grofs, etwa wie

Erbsen und gröfser. Sie besitzen Glasglanz und erbsengelbe Farbe; beides ist nicht sehr beständig, schon nach wenigen Stunden sind unter den gewöhnlichen Umständen die Krystalle matt und die Farbe hellgelb, manchmal sogar weifs; haben sie nicht zu lange an der Luft gelegen, so lösen sie sich wieder vollständig in Wasser auf. Beim Erhitzen stofsen sie einen ganz gleichen üblen Geruch aus, wie das Kalisalz, und gerathen bei anfangender Glühhitze in Fluſs. Die Masse sieht heifs schwarz, nach dem Abkühlen dunkelbraun aus, und löst sich in Wasser zunächst zu einer dunkelfarbigen etwas trüben Flüssigkeit auf; nach einiger Zeit setzt sich in verschiedener Menge ein schwarzes Pulver ab, und die Flüssigkeit zeigt dann hellbraune Farbe und ist völlig klar. Versetzt man die Flüssigkeit bei gehöriger Concentration mit Chlorwasserstoff oder mit Essigsäure, so entsteht unter verhältnifsmäfsig geringer Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ein gelber Niederschlag, der aber bald dunkler wird, und auf dem Filter dunkle Olivenfarbe annimmt. Nach dem Trocknen ist der Niederschlag in Stücken fast bleigrau und metallglänzend, auf dem Bruche braun, muschlich, wachsglänzend. Einmal sprang der Niederschlag, der in bohnengrofsen Stücken noch warm vom Filter auf einen Bogen grünen Glanzpapiers ausgeschüttet worden war, mit einem eigenthümlichen Geräusch in kleinere Stückchen, ja in Pulver, und wurde über den Rand des Bogens, wohl 2 Fufs weit fortgeschnellt. Als ich, um das weitere Fortspringen zu verhindern, einen Trichter über das Uebriggebliebene stürzte, war bald das Papier dunkelbraun geworden, so weit der Trichter reichte. Ein anderes Mal war dieses Zerspringen im Filter eingetreten, und es mufste die Bestimmung des Schwefelzinns aufgegeben werden, da die Obertasse, die über das zu trocknende, auf weifsem Filtrirpapier liegende Papierfilter gestürzt war, mit einem feinen braunen Staube

sich überzogen zeigte, ebenso wie die ganze Unterlage, so weit die Obertasse reichte.

Dergleichen Zinnsulphid entwickelt beim Erhitzen in einer Glasröhre ein kleines wenig Wasser und etwas Schwefel; der Rückstand ist matt goldgelb, in Berührung mit dem Glase braun und geschmolzen, aber nirgends grau und metallglänzend. Dieser geglühte Körper erhielt sich, mit Salpetersäure übergossen, beim Erhitzen anfangs von gleicher Farbe; ein Theil desselben schwimmt beim Kochen auf der Flüssigkeit, zieht sich an der Wandung des Gefäßes in die Höhe und sieht genau so aus, wie Aurum mosaicum. Später wird die Masse bronzefarbig; aber die Veränderung geht sehr langsam vor sich, trotz des von Zeit zu Zeit eintretenden Siedens der Salpetersäure. Zu einer Zeit sah der Körper aus wie basisch-schwefelsaures Eisensesquioxyd mit der Formel: $Fe_2O_3 + 1\frac{1}{2}SO_3 + HO$. Selbst als die Salpetersäure bei gelinder Temperatur nach und nach abgedampft war, erschien der Körper nicht stärker verändert. Jetzt ward der trockene Rückstand wieder mit stärkster Salpetersäure übergossen, und als keine Veränderung eintrat, ein paar Tropfen Salzsäure zugesetzt: in wenig Minuten war unter starker Entwicklung der gewöhnlichen Producte der ganze Körper weiß. Von 0,113 Sulphid blieben 0,092 Bioxyd, woraus sich ergiebt, daß das Schwefelzinn nach dem Glühen wohl reines Bisulphid war: es hätte eigentlich 0,093 SnO_2 entstehen sollen. Wäre das geglühte Sulphid Sesquisulphid gewesen, so hätte 0,102 Zinnbioxyd zum Vorschein kommen müssen.

Eine Probe jenes dunkelbraunen Schwefelzinns, bei dessen Präcipitation nur sehr wenig Schwefelwasserstoff entwickelt worden war, 1,044, gab mit starker Salpetersäure lange Zeit gekocht, zuletzt wieder mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzt, 0,659 Zinnbioxyd = 0,5051 Zinn = 48,38 pC., und aus der Flüssigkeit erschien auf Zusatz von Chlorbarium 2,905

geglühter Niederschlag, welcher mit Wasser übergossen nicht die mindeste alkalische Reaction zeigte. Hieraus berechnen sich 0,3986 Schwefel = 38,18 pC. Die noch übrige Portion des nämlichen Niederschlags, 2,774 betragend, verlor in einer lose verstopften Glasröhre in kochendem Wasser längere Zeit erhalten 0,233 am Gewichte = 8,40 pC. Es fehlen also 5,04 pC., was leicht noch Wasser und Wasserstoff seyn konnte, da absichtlich nicht über 100° erhitzt ward, um keinen Schwefel wegzujagen. An Alkali war von vorn herein nicht zu denken und eine besondere darauf gerichtete Untersuchung bewies dessen Abwesenheit; denn die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure erhitzt und von dem zweiten Barytsulphat abfiltrirt, hinterliefs beim Abdampfen nur etwa zwei Milligramme, welche auf das Ganze keinen Einflufs ausüben konnten. Nun verhalten sich

5051 Sn : 3986 S = 59 : 46,6,

oder es kommen auf 1 Aeq. Zinn fast 3 Aeq. Schwefel. In Berücksichtigung, dafs bei der ersten Fällung des Schwefelzinns doch Etwas Schwefelwasserstoff entwichen war, darf man wohl mit Sicherheit annehmen, dafs *volle* 3 Aeq. Schwefel neben 1 Aeq. Zinn im Niederschlag gewesen seyn könnten.

Zu einem zweiten Versuche ward ein Niederschlag benutzt, aus basischem Natriumsalze (2 NaS + SnS_2) dargestellt. Aus 0,544 möglichst sorgfältig getrockneter Masse entstand nach derselben Weise analysirt 0,385 SnO_2 und 1,783 BaO + SO_3 (ohne Abzug der Filterasche!), woraus sich 0,303 Sn und 0,245 S berechnen. Also

303 : 245 = 59 : 48.

Ohne alle Widerrede ist das dritte Aequivalent Schwefel nicht unmittelbar mit Zinn, sondern mit Wasserstoff in Verbindung vorhanden, und der Niederschlag wäre demnach bei völliger Reinheit

HS + SnS_2.

Dafs Wasserstoff vorhanden war, zeigte folgender Versuch. In zwei gleich lange, etwa 3 Linien weite Glasröhren wurde fast gleichviel, etwas mehr als 0,5 Gramm, des bei 100° getrockneten Niederschlags nahe am einen Ende eingelegt, so dafs etwa ein ganzer Fufs lang leer blieb; diesen Theil umlegte man von Aufsen mit Papier, und liefs auf dasselbe während des nachfolgenden Versuchs einen Strom kalten Wassers fliefsen. Man leitete nun durch das eine Rohr einen Strom durch Schwefelsäure getrocknetes Wasserstoffgas, erhitzte das eingelegte Schwefelzinn mit einer einfachen Weingeistflamme und erhielt im leeren Theile des Rohres einen Absatz von Wasser. Durch das andere Rohr leitete man zur nämlichen Stunde einen Strom ebenfalls durch Schwefelsäure in einem zweiten Apparate getrockneter atmosphärischer Luft und erhielt bei gleicher Erhitzung einen wenigstens doppelt so starken Absatz von Wasser. Eine absolut scharfe Bestimmung des Wasserstoffs ist eines Theils äufserst schwer und andern Theils gar nicht nöthig. Auf das Bestimmteste beweist der Versuch, was zu beweisen war, nämlich das Vorhandenseyn von Wasserstoff in der Verbindung, und dieser Wasserstoff kann in weiter keiner andern nähern Verbindung angenommen werden, als mit Schwefel.

Hier haben wir den Schwefelwasserstoff in einer rein anorganischen Verbindung, und zwar nimmt er darin die Stelle der Basis ein. Es zeigt sich damit von Neuem die Richtigkeit meiner Ansicht vom chemischen Verhalten der Verbrennungsproducte des Wasserstoffs, welche ich in meinem System der anorganischen Chemie S. 476 klar ausgesprochen habe, nämlich die, dafs diese Verbrennungsproducte des Wasserstoffs nicht Säuren zu nennen seyen : sie verhalten sich gegen andere gleichnamige Verbrennungsproducte wie das Wasser gegen die Oxyde. Aehnliche Verbindungen des Schwefelwasserstoffs kennt man zur Zeit nur wenige. Hierher gehört zuerst das Oel, was aus einer Auflösung eines Sulphocarbonats durch

Chlorwasserstoff ausgeschieden wird: es ist nach Berzelius $= HS + CS_2$. Ferner muſs man das Mercaptan, die s. g. Xanthogensäure und analoge Körper als ähnliche Verbindungen des Schwefelwasserstoffs betrachten. Von anorganischen Körpern möchte vielleicht nur noch das von Berzelius angenommene „Molybdäntübersulphid" hierher gehören.

Was aber das oben beschriebene, in Octaëdern krystallisirende Natriumsalz betrifft, so erhielt man von 1,111 Masse 0,139 Verlust beim Erhitzen, und nach Zersetzung mit Chlorwasserstoff 0,437 Chlornatrium, was zur Annahme folgender Zusammensetzung führt:

Na	1	23,3	15,71	15,57
Sn	1	59,0	39,78	
S	3	48,0	32,37	
HO	2	18,0	12,14	12,51
		148,3	100,00.	

Eine Portion, 1,810, eines gleichen Salzes von anderer Darstellung, aber nicht sorgfältig getrocknet und nicht umkrystallisirt, gab bis 100° erhitzt 0,294 = 14,07 pC. Wasser und 37 pC. Zinn; es waren 0,650 Zinnbioxyd erhalten worden, woraus mit Zugrundelegung der ersten Bestimmung des Wassers 36,9 pC. Zinn sich berechnen läfst. Dieses Salz muſs demnach betrachtet werden zusammengesetzt nach der Formel

$$NaS + SnS_2 + 2\,HO.$$

Als dem Schwefelnatrium, entstanden durch Einschmelzen von schwefelsaurem Natron mit Kohle, das beim ersten Versuche erhaltene Monosulphid mit Schwefel gemengt zugesetzt ward, erhielt man eine gleichmäſsig schwarze, etwas krystallinische Masse, welche mit Wasser wieder eine dunkelgefärbte Flüssigkeit gab, aus der nach einiger Zeit ein schwarzes Pulver sich absetzte; nach gehöriger Concentration und Abkühlung schossen fast farblose Krystalle an, welche mit denen des Gypses übereinkamen, also zum monoklinoëdrischen Systeme

gehörten. Dieselben zerfliefsen beim Erhitzen im Krystallwasser, und geben eine dunkel erbsfarbene Masse, welche erst in höheren Temperaturen zum Flufs kommt, sich jedoch dabei zersetzt, offenbar durch die gleichzeitige Wirkung der umgebenden atmosphärischen Luft und der Substanz des Schmelzgefäfses. Das Salz riecht ebenso, wie das erstere. Es fühlt sich viel fettiger an, als das Monostannat. Die wässerige Lösung wird durch Weingeist gefällt. Mit rauchender Salpetersäure zersetzt, wobei jedoch ganz im Anfange etwas Schwefelwasserstoff entweicht, entsteht nach längerer Digestion ein Bodensatz von reinem Zinnbioxyd, 0,369 betragend von 1,499 Masse, also 19,70 pC. Zinn entsprechend. Darauf gab Chlorbarium 2,169 Präcipitat, welcher nach dem Auswaschen und Glühen nicht alkalisch reagirte, auch an Chlorwasserstoff nichts abgab; daraus berechnet sich 19,86 pC. Schwefel. Eine andere Portion, 1,556 betragend, gab mit Chlorwasserstoff zersetzt 0,551 Zinnsulphid; nach der Formel $HS + SnS_2$ müfste 0,30101 Zinn darin enthalten seyn, oder 19,34 pC. im Salze. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs beim Abdampfen 0,604 Kochsalz = 0,23985 Natrium = 15,41 pC. Dieſs giebt also:

Na	15,41	2	46,6	15,30
Sn	19,52	1	59,0	19,40
S	19,86	4	64,0	20,98
HO	45,21	15	135,0	44,32
	100,00		304,6	100,00.

Die Differenz von 1,12 pC. im Schwefelgehalt kann nicht hindern, die Formel 2 NaS + SnS_2 + 15 HO anzunehmen, da, wie oben angegeben, beim Zusatz der ersten Tropfen Salpetersäure etwas Schwefelwasserstoff entwichen war.

Der Wassergehalt dieser Partbie von Salz war gewifs zu grofs. Daher ward eine Partbie von anderer Darstellung, trotz der Gefahr der Zersetzung durch die atmosphärische Luft,

längere Zeit über Schwefelsäure aufgehoben, und von Zeit zu Zeit gewogen. Als nach 24 Stunden keine Gewichtsveränderung mehr zu bemerken war, löste sich der Körper ebenso vollständig in Wasser wieder auf, wie vor dem Trocknen; er konnte sich also nicht bedeutend zersetzt haben. Man erhielt folgendes Resultat bei der durch Salpetersäure ausgeführten Analyse : 2,611 lieferten 0,729 Zinnbioxyd, 0,083 nicht oxydirten Schwefel, 3,608 schwefelsauren Baryt und 1,090 Kochsalz. Hieraus berechnet sich :

Na	16,52	2	46,6	16,79
Sn	21,97	1	59,0	21,25
S	22,14	4	64,0	23,06
HO	39,37	12	108,0	38,90
	100,00		277,6	100,00.

Die wahre Zusammensetzung dieses Salzes wird also ohne Zweifel ausgedrückt durch die Formel :

$$2\,NaS + SnS_2 + 12\,HO.$$

Zinnoxyd und frisch gefälltes Schwefelzinn lösen sich, wie bekannt, rasch in Schwefelwasserstoffammoniak auf. Setzt man zu einer concentrirten gesättigten Auflösung dieser Art Weingeist zu, so entsteht augenblicklich ein gelber pulveriger Niederschlag, zwischen welchem mit der Zeit sehr langsam sich vergröfsernde weifse Krystalle sich bilden. Weingeist schlägt jedoch nicht das ganze Zinnsalz nieder : die rothbraune geistige Flüssigkeit enthält noch Zinnsulphid, was durch Verkochen und auf Zusatz einer Säure niedergeschlagen wird; aus derselben Flüssigkeit setzen sich langsam kleine gelbe Krystalle an den Wandungen der Flasche ab. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dafs auch hier zwei verschiedene Salze entstehen. Schüttelt man Monosulphid von Zinn mit starkem gelbgefärbtem Schwefelwasserstoff-Ammoniak, erhalten durch Destillation eines Gemenges von Schwefelbarium und Salmiakauflösung, so färbt sich die Flüssigkeit dunkler gelb und

Weingeist erzeugt darin einen fast weifsen Niederschlag, der aber mit Chlorwasserstoff gelbes Schwefelzinn liefert. Setzt man dem noch ungelösten Zinnmonosulphid unter dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak gröblich pulverisirten Schwefel zu, so entwickelt sich beträchtliche Wärme, und man bemerkt, dafs die Schwefelstückchen mit dem benachbarten Schwefelzinn schnell sich auflösen und dabei mit einer dunkel rothbraunen Flüssigkeit sich umgeben; dieselbe verschwindet beim Schütteln rasch in der übrigen Flüssigkeit; Weingeist bewirkt jetzt einen dunkelgelben pulverigen Niederschlag, fast wie Arsenbisulphid aussehend, und dazwischen bilden sich mit der Zeit weifsliche Krystalle.

Folgt man dem Beispiele Berzelius' und führt als Salze der übrigen Basen die Niederschläge auf, welche das eine oder das andere dargestellte Alkalisalz in den verschiedenen Metallauflösungen erzeugt, so hätte man überall zwei verschiedene Salze anzunehmen, je nachdem das Mono- oder das Semi-Sulphostannat ($NaS + SnS_2$ oder $2\,NaS + SnS_2$) angewandt worden wäre. Die Reactionen dieser beiden Schwefelsalze sind folgende.

Salmiak mit Monostannat: augenblicklich gelblicher Niederschlag. Mit Semistannat: anfänglich ohne Wirkung, nach ein paar Stunden gelber Niederschlag.

Chlorbarium mit Monostannat: blafs fleischfarbiger Niederschlag, die Flüssigkeit darüber blafs röthlich gefärbt; mit Aetzammoniak starker bläulichweifser Niederschlag. Mit Semistannat: weifser Niederschlag, in der darüberstehenden farblosen Flüssigkeit giebt Aetzammoniak einen geringen weifsen Niederschlag. Die Auflösungen beider Natriumsalze, mit Salzsäure zersetzt, bildeten Flüssigkeiten, welche mit Chlorbarium sich nicht veränderten, konnten also Schwefelsäure nicht enthalten.

Chlorstrontium mit Monostannat: dasselbe Verhalten wie Chlorbarium; mit Semistannat: weifser Niederschlag; aus

der farblosen Flüssigkeit durch Aetzammoniak gleich starker Niederschlag.

Chlorcalcium mit Monostannat : schwacher Niederschlag, der bei mehr Chlorcalciumlösung fast vollständig verschwindet; doch ist die Flüssigkeit etwas trüb, ohne nach mehren Stunden etwas abzusetzen; mit Aetzammoniak entsteht ein starker schmutzigweifser Niederschlag. Mit Semistannat : schwache Trübung, auf Zusatz von Aetzammoniak starker weifser Niederschlag.

Schwefelsaure Magnesia mit Monostannat : keine Aenderung. Mit Semistannat : weifser Niederschlag in der Magnesialösung leicht auflöslich, auf Zusatz von Ammoniak starker weifser Niederschlag, auf Zusatz von Salmiak zum gröfsten Theil verschwindend.

Auflösungen von neutralen Salzen der übrigen *Erden*, soviel mir zu Gebote stehen, *Beryllia*, *Ytria*, *Lanthan*, *Zirkon* und *Alumina*, zog ich nicht in Anwendung, weil nach den sonstigen Erfahrungen nicht vorauszusetzen war, dafs wahre Salze damit unter den gegebenen Verhältnissen entstehen möchten. Und in dieser Rücksicht waren gewifs auch die Versuche mit der Magnesia ganz überflüssig; indessen ist zu bemerken, dafs hier augenblicklich und innerhalb mehrer Stunden Schwefelwasserstoff sich nicht entwickelte, was z. B. mit Alaunauflösung augenblicklich geschah.

Schwefelsaures Eisenoxydul mit Monostannat : dunkelbraunschwarzer Niederschlag. Mit Semistannat : schwarzer Niederschlag. Beide zersetzen sich an der Luft, auch unter der Flüssigkeit, und bedecken sich mit einem gelbbraunen Pulver.

Eisensesquichlorid mit Monostannat : gleich von Anfang schwarz, bei mehr Stannat grauschwarz. Mit Semistannat : bei langsamem Zusatz des Stannats erst weifsliche Trübung, dann schwarzer Niederschlag; bei raschem Zusatz gleich von

Anfangs schwarzer Niederschlag. Nach 24 Stunden war oberflächliche Oxydation erfolgt, bei dem letzten Niederschlage stärker, als bei dem mit neutralem Salze erzeugten.

Mangansuperchlorid mit Monostannat und Semistannat: anfangs keine Veränderung, später geringer umbrabrauner Niederschlag, der sich in der ganzen Höhe der Flüssigkeit, die mehr als 4 Zoll betrug, auf der dem Lichte zugekehrten Seite an die Glaswandung abgesetzt hatte, und nur durch starkes Schütteln loszutrennen war.

Kobaltchlorid mit Monostannat: anfangs gelbbrauner, später dunkler, fast schwarz erscheinender Niederschlag, bei Ueberschufs von Kobaltchlorid heller braun. Mit Semistannat: anfangs brauner, später schwarzer Niederschlag.

Nickelchlorid mit Monostannat und Semistannat: braunschwarzer Niederschlag, erster etwas heller, als letzter; nach 24 Stunden war bei beiden Oxydation eingetreten: es hatte sich oberflächlich ein weifser Körper abgeschieden, beim letzteren Niederschlage mehr, als beim ersteren.

Salpetersaures Uransesquioxyd (krystallisirtes, in Wasser aufgelöst) mit Monostannat: hell gelbbrauner Niederschlag, nach 24 Stunden grünlich-grau, oberflächlich gelblich-weifs. Mit Semistannat: schmutziggelber Niederschlag, nach 24 Stunden weifslich-grau, die obere Lage graulich-weifs. Mit beiden Stannaten entwickelte sich gleich anfangs Schwefelwasserstoff in ziemlich bemerkbarer Menge.

Schwefelsaures Zinkoxyd mit Monostannat: blafsgelblicher, fast weifser, mit Semistannat: weifser dicker Niederschlag.

Schwefelsaures Kadmium mit Monostannat: dicker gelber Niederschlag, mit einem geringen Stich ins Bräunliche; mit Semistannat: gleicher Niederschlag, nur fehlt der Stich ins Bräunliche; beide Niederschläge bleiben bei Ueberschufs der Zinnsalze lange in der Flüssigkeit suspendirt.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit Monostannat: unter äufserst schwacher Entwicklung von Schwefelwasserstoff dunkelbrauner Niederschlag, beim Stehen dunkler werdend, langsam sich absetzend. Mit vorwaltendem Semistannat: sehr starker kaffeebrauner Niederschlag, bei vorwaltendem Kupfersulphate schwarzer Niederschlag, beide langsam sich absetzend.

Salpetersaures Blei mit Monostannat: hell orangefarbener Niederschlag, bei mehr Stannat Eisenoxydhydrat-ähnlicher Niederschlag, der sich selbst innerhalb 24 Stunden von der Flüssigkeit nicht trennte; bei Ueberschufs der Bleilösung schnelle Abscheidung der Flüssigkeit vom Niederschlage, der sich aber bald ganz schwarz färbte. Mit Semistannat: beim ersten Tropfen Eisenoxydhydrat-ähnlicher Niederschlag; bei mehr Zinnsalz dunkler sich färbend.

Salpetersaures Silber mit Monostannat: dunkel röthlichbrauner, mit der Zeit etwas dunkler werdender Niederschlag, langsam aus der Flüssigkeit sich absetzend, letztere ist rothbraun gefärbt; bei überschüssigem Silbersalz erfolgt rasche Abscheidung des Niederschlags. Mit Semistannat: erst dunkelbrauner, später dunkel olivenfarbiger Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilbersemioxyd mit Monostannat: braunschwarzer Niederschlag, Flüssigkeit noch nach 24 Stunden schlammig, bei Ueberschufs des Quecksilbersalzes bald grau sich färbend. Mit Semistannat: rein schwarzer Niederschlag, der auch bei Ueberschufs der Quecksilberlösung schwarz bleibt.

Quecksilbermonochlorid mit Monostannat: erst weifser Niederschlag, bei mehr Zinnsalzlösung orange, bei noch mehr viel dunkler werdend; letzterer Niederschlag färbt sich beim Stehen etwas dunkler, so dafs er zuletzt bräunlich-schwarz aussieht; derselbe löst sich im Zinnsalze zu einer dunkel rothbraunen, völlig klaren Flüssigkeit auf. Mit Semistannat: gelbbrauner, beim Stehen dunkelbrauner, nicht lebhaft gefärbter Niederschlag, später braunschwarz; im Zinnsalz zu einer

dunkel braunschwarzen, etwas trüben Flüssigkeit sich lösend; mit Quecksilbermonochlorid rasch weifs sich färbend.

Salpetersaures Wismuth, Krystalle mit wenig Wasser gemengt, die trübe Flüssigkeit mit Monostannat kaffeebrauner Niederschlag, mit Semistannat etwas dunkler.

Zinnmonochlorid, Krystalle mit wenig Wasser gemengt, wie Wismuth sich verhaltend; beide Niederschläge sind nach 24 Stunden in der Farbe nicht zu unterscheiden.

Von diesen Salzen sind beide Zinksalze, das mit Natrium-Monostannat dargestellte Bleisalz und die mit Semistannat dargestellten Salze von Kupfer und Silber analysirt worden. Nach den ersten vorläufigen Analysen stimmt die Zusammensetzung dieser verschiedenen Salze mit den theoretischen Formeln sehr wohl überein.

Von dem einzigen in der Natur vorkommenden schwefelzinnsauren Salze, dem Zinnkiese, ist oben im Eingange behauptet worden, nach den Analysen dieses Minerals lasse sich eine bestimmte Formel dafür nicht aufstellen. Man urtheile selbst.

Mit Uebergehung der Klaproth'schen Analysen ist eine um das Jahr 1836 von Kudernatsch vorgenommene anzuführen. Das Pogg. Annal. XXXIX, 146 mitgetheilte Resultat ist:

Cu	29,39	Fe	12,44	Zn	1,77	Sn	25,55	S	29,64	Bergart 1,02 Summe 99,81
Aeq.	18		8		1		9		36	
Proc.	29,39		11,43		1,68		27,09		29,39	98,98
	29,69		11,55		1,70		27,37		29,69	100,00.

Die beigefügte Berechnung führt zur Formel:

$$(2\ Cu_2S + SnS_2) + (2\ FeS + SnS_2).$$
$$\frac{1}{2}\ ZnS$$

So einfach dieselbe ist, und so gut sie auch der Thatsache nach mit dem Experimente übereinstimmt, so läfst sich doch Einiges dagegen erinnern. Zuerst giebt die Berechnung 1½ pC. Zinn zuviel und 1 pC. Eisen zu wenig an; und dann entwickelt das Mineral mit concentrirter Salzsäure selbst im Kochen keinen Schwefelwasserstoff, welcher sich doch bilden müfste, da der Körper fast 20 pC. Eisenmonosulphid enthalten

würde. Freilich darf man sagen, das Zinnbisulphid könne leicht eine solche Zersetzung verhindern. Indessen findet es Berzelius (Jahresb. XVII, 207) doch für möglich, dafs Eisen und Zinn als Sesquisulphide vorkommen. Dann liefse sich die Rechnung führen:

Cu	28,74	Fe	12,57	Zn	1,65	Sn	26,49	S	29,53	= 98,98
	29,03		12,70		1,66		26,76		29,84	= 100,00
Aeq.	16		9		1		9		37.	

Das Schwefelzink würde hiernach als Gemengtheil anzusehen und also zu vernachlässigen seyn. Die zu construirende Formel wäre:

$$(Cu_2S + Sn_2S_3) + (Cu_2S + Fe_2S_3).$$

Die im Jahresb. a. a. O. angegebene Formel $(Cu_2S + SnS_2) + (Fe_2S_3 + SnS_2)$ ist als ein Druck- oder Rechenfehler anzusehen; denn die einfachen Elemente ständen im Verhältnisse Cu : Fe : Sn : S = 1 : 1 : 1 : 4, da es nicht wohl anders seyn kann als = 2 : 1 : 1 : 4.

Nach einer späteren Analyse von Johnston besteht der Zinnkies, ebenfalls aus Cornwall, aus:

Cu	23,55	Zn	10,11	Fe	4,79	Sn	31,62	S	29,93 = 100
Aeq.	4		2		1		3		11
Proc.	23,36		11,48		4,87		30,78		30,61

also $2\,Cu_2S + 2\,ZnS + FeS + 3\,SnS_2$, was sich auf folgende Weise combiniren läfst:

$$2\,(Cu_2S + SnS_2) + (FeS + SnS_2) + 2\,ZnS$$

oder $(2\,Cu_2S + SnS_2) + (2\,ZnS + SnS_2) + (FeS + SnS_2)$.

Die neueste Analyse rührt von Rammelsberg her, welcher im Zinnkies von Zinnwalde im sächsischen Erzgebirge fand (spec. Gewicht 4,506):

Pb	0,41	Cu	26,31	Zn	6,93	Fe	6,60	Sn	28,94	S 29,89 = 99,98
Aeq.			27		7		8		16	60
Proc.			26,80		7,17		6,96		29,29	29,78 = 100

$= 14\,Cu_2S + 7\,ZnS + 7\,FeS + 16\,SnS_2$, woraus folgende schwefelzinnsaure Salze sich bilden lassen: $7\,(2\,Cu_2S + SnS_2) + 5\,(2\,ZnS + SnS_2) + 4\,(FeS + SnS_2)$ oder $7\,(Cu_2S + SnS_2) + \frac{5}{7}\,Fe_2S + \frac{5}{7}\,FeS$

+ (FeS + SnS_2) + 6 ZnS. Rammelsberg giebt die Formel $(2\,Cu_2S + SnS_2) + \left(\begin{matrix}1\frac{1}{2}\,FeS\\2\,ZnS\end{matrix} + SnS_2\right)$, woraus sich folgende Procente berechnen: 4 Cu 29,43, 1 Fe 6,44, 1 Zn 7,56, 2 Sn 27,12, 8 S 29,43. Der Schwefelgehalt für die Sulphide von Kupfer, Eisen und Zink wird zu 14,08 berechnet, der Schwefel für das Zinn zu 15,84, beide Gröfsen werden aber gleich gesetzt! Durch die Formel ist aber auch ausgedrückt, der mit Zink und Eisen verbundene Schwefel sey dem des Kupfersemisulphids für gleich zu achten: 3,91 + 3,43 = 7,34 = 6,68. „Ist die Analyse in jeder Hinsicht sicher, so ist die nach einer vorgefafsten Meinung gemachte Berechnung falsch; wird aber die Berechnung für sicherer gehalten, so ist die Analyse falsch, und dann fehlt ja der Theorie (der Formel) der wahre Grund, nämlich die Thatsache". Arch. d. Pharm. LXVI, S. 5.

Uebrigens schliefsen die beiden Analysen von Johnston und Rammelsberg die Idee Berzelius' aus, als könnten Zinn und Eisen als Sesquisulphide vorhanden seyn.

Es scheint hiernach wirklich die Richtigkeit meiner Behauptung begründet zu seyn, dafs die bisherigen Analysen des Zinnkieses eine einfache Formel nicht aufstellen lassen, und dafs sie einige Zweifel über die eigentliche Zusammensetzung des Minerals nicht weggeräumt haben.

Harnstoff im Harne der Kröte (bufo cinereus); von *Oswald Hanle*.

Der Volksglaube hält den Saft, den die Kröte, wenn sie gereizt oder geängstigt wird, mit einer gewissen Gewalt ausspritzt, für giftig, dem aber von den Zoologen längst widersprochen ist. Ein Fall, dafs einer meiner Bekannten, der zufällig etwas von genanntem Safte ins Auge brachte, grofse Schmerzen bekam, veranlafste die Untersuchung desselben.

Die in einen grofsen Trichter gesetzten, frisch eingefangenen Thiere spritzen, wenn man sie, z. B. durch Schlagen mit einem Stäbchen, ängstigt, nachdem sie sich vorher bedeutend aufblähten, mit Gewalt eine fast farblose Flüssigkeit aus, die mit Leichtigkeit aufzufangen war.

Dieser frische Saft reagirt vorübergehend alkalisch, welche Reaction sich nicht nur im Safte frischgefangener Thiere zeigte, sondern auch bei solchen, die vier oder fünf Tage theils ohne Nahrung, theils mit Fliegen tüchtig gefüttert aufbewahrt wurden. Im Wasserbade abgedampft, hinterliefs er einen gelben zerfliefslichen Rückstand, der sich, mit Alkohol digerirt, fast ganz in demselben löste, und beim Verdunsten desselben reinen fast farblosen Harnstoff in Blättern krystallisirt zurückliefs. Der frische Saft enthält ungefähr ¼ Procent reinen Harnstoff. Auf Harnsäure erhielt ich keine Reaction.

Rob. Townson (Carus Zootomie II. Bd. Cap. Von den Harnwerkzeugen) hält die Blasen dieser Thiere für Behälter für die durch die Haut in reichlichem Mafse eingesaugte Flüssigkeit, und ist nur über den Weg zweifelhaft, auf welchem die eingesaugten Stoffe dahin gelangen; er meint noch zur Begründung seiner Ansicht, wie grofs die Ausscheidungen der Nieren seyn müfsten, wenn diese grofsen Behälter als Harnblasen dienen sollten. Dieser Meinung widerspricht erstens die Auffindung des Harnstoffs, und dann die Beobachtung, die ich noch machte, dafs die Thiere bei reichlicher Nahrung und Ruhe erst nach ungefähr vier Tagen von selbst Harn liefsen, und nach dieser Zeit auch erst wieder in reichlicher Menge ausspritzten, wenn sie gereizt wurden, während sie nach zwölf und vierundzwanzig Stunden sich wohl aufblähten, aber nur sehr wenig Flüssigkeit von sich spritzten.

Ausgegeben den 27. November 1852.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXIV. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahre 1852 in den Annalen erschienenen Abhandlungen.

A. Physik.

Ueber specifische Wärme.

Ch. Garnier *) macht auf folgende Beziehungen zwischen dem Atomgewicht **) und der specifischen Wärme bei festen Körpern aufmerksam:

Schreibt man die Formel des Wassers H_2O, setzt das Atomgewicht desselben = 112,5, und dividirt in letzteres Atomgewicht mit der Anzahl elementarer Atome, die durch erstere Formel angezeigt wird, so erhält man als Quotienten

*) Compt. rend. XXXV, 278.

**) Die Atomgewichte nimmt Garnier auf O = 100 bezogen. Mit Regnault (diese Annalen XXXVI, 103; XL, 160) nimmt Garnier das Atomgewicht des Silbers, Natriums, Kaliums u. a., wie auch das des Chlors, Broms, Jods und Fluors, nur halb so grofs als das Aequivalentgewicht an, und die Formeln schreibt er jenen Annahmen für das Atomgewicht entsprechend.

$\frac{112,5}{3} = 37,5$, welche Zahl Garnier *das mittlere Atomgewicht des Wassers* nennt.

Bei der Vergleichung der Atomgewichte A und specifischen Wärmen W der einfachen Körper mit dem mittleren Atomgewicht a und der specifischen Wärme w des Wassers fand nun Garnier, dafs das Atomgewicht eines Elements und das mittlere Atomgewicht des Wassers in dem umgekehrten Verhältnifs stehen, wie die specifischen Wärmen der beiden Substanzen; d. h. $A : a = w : W$. Hiernach berechnet sich, wenn die specifische Wärme des Wassers $w = 1$ gesetzt wird, die eines Elements vom Atomgewicht A nach der Formel $W = \frac{37,5}{A}$, da das mittlere Atomgewicht des Wassers a oben $= 37,5$ gefunden wurde. Für das Kupfer z. B., wofür $A = 395$, berechnet sich die specifische Wärme $= \frac{37,5}{395} = 0,0949$, übereinstimmend mit Dulong und Petit's (0,0949) und Regnault's Bestimmung (0,0951); und gleich befriedigende Resultate berechnen sich für die anderen einfachen Körper, wenn ihr Atomgewicht so angenommen wird, dafs für sie überhaupt das Dulong-Petit'sche Gesetz Anwendung findet, wonach bei einfachen Körpern die specifische Wärme dem Atomgewicht umgekehrt proportional ist.

Auch für viele Verbindungen berechnet Garnier die specifische Wärme in ähnlicher Weise, indem er für sie, verglichen mit dem Wasser, annimmt, die specifischen Wärmen verhalten sich umgekehrt wie die mittleren Atomgewichte. Die letzteren berechnet er wiederum durch Division des Atomgewichts der Verbindung mit der Anzahl der darin enthaltenen elementaren Atome. So ist für das Kupferoxyd (CuO) das Atomgewicht 495, das mittlere Atomgewicht $= \frac{495}{2} = 248$, und

die specifische Wärme berechnet sich nach dem Ansatz 248 : 37,5 = 1 : x, wonach sie = 0,151 gefunden wird, mit Regnault's directer Bestimmung 0,142 nahe übereinstimmend. Da Garnier mit Regnault für viele Elemente das Atomgewicht anders, als es gewöhnlich geschieht, annimmt, ergeben sich auch viele Formeln anders, als sie gewöhnlich geschrieben werden, und dies ist bei der Berechnung des mittleren Atomgewichts zu berücksichtigen; das mittlere Atomgewicht des Chlorsilbers berechnet sich z. B., da die Formel des letzteren Ag_2Cl_2 geschrieben wird, $= \frac{1794}{4} = 448$, die specifische Wärme $= \frac{37,5}{448} = 0,084$.

Diese Berechnungen geben Resultate, die mit Regnault's Beobachtungen ziemlich gut übereinstimmen, für die basischen Oxyde, die Schwefelmetalle und die Haloïdsalze. Weniger Uebereinstimmung zeigt sich zwischen Regnault's Beobachtungen und den Berechnungen für die Metallsäuren und für die Sauerstoffsalze, wo Garnier's Rechnung die specifische Wärme meist erheblich zu grofs ergiebt.

Endlich macht Garnier noch darauf aufmerksam, dafs bei sehr verschiedenen Körperklassen (mit Ausschlufs der Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalze) das Product aus dem mittleren Atomgewicht und der specifischen Wärme sich annähernd constant ergiebt, und zwar nahezu so grofs, wie das Product aus dem Atomgewicht und der specifischen Wärme bei den einfachen Körpern, und wie das mittlere Atomgewicht des Wassers (37,5), da die specifische Wärme des Wassers = 1. Er stellt, um dies anschaulich zu machen, folgende Substanzen zusammen :

	Atomgewicht	Mittleres Atomgewicht	Specifische Wärme (Regnault)	Product
RO, Bleioxyd	1394	697	0,051	35,54
R_2O_3, Chromoxyd	1004	201	0,179	35,98
RS, Schwefelblei	1495	747	0,050	37,35
R_2S_3, Schwefelantimon	2216	443	0,084	37,21
R_2S, Schwefelsilber	1550	517	0,074	38,25
R_2Cl_2, Quecksilberchlorür	2943	736	0,052	38,27
RCl_2, Chlorblei	1737	579	0,066	38,21
RBr_2, Bromblei	2272	757	0,053	40,12
R_2J_2, Quecksilberjodür	4086	1021	0,039	39,81
RJ_2, Quecksilberjodid	2836	945	0,041	38,74.

Garnier zieht aus diesen Beziehungen die Schlufsfolgerung, in den binären Verbindungen komme den elementaren Substanzen noch dieselbe Capacität für die Wärme zu, wie im unverbundenen Zustand; oder vielmehr repräsentiren für die zusammengesetzten Substanzen die chemischen Formeln und die ihnen entsprechenden Aequivalentgewichte eine Anzahl eigentlicher Atome von der Verbindung, welche der Zahl der in die Verbindung eingehenden elementaren Atome gleich sei.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Joule*) hat in einer ausgezeichneten Arbeit, welche er zur Beantwortung einer Preisfrage der französischen Academie im Jahre 1846 überreichte und nun zur Kenntnifs des gröfseren Publicums bringt, mittelst Anwendung der Electrolyse gezeigt, dafs bei Auflösung einer chemischen Verbindung eben so viel Wärme gebunden, als bei der Vereinigung

*) Phil. Mag. [4] III, 481.

der Elemente zu jener Verbindung entwickelt wird. Schon früher hatte Joule*) diesen Satz an einem speciellen Falle, der Wasserzersetzung, nachgewiesen und er scheint nun zur ausführlicheren Publication seiner Methode dadurch veranlafst, dafs Woods**) kürzlich ein ganz ähnliches Verfahren zu gleichem Zwecke angewendet und seine Resultate bekannt gemacht hat. Nach den vorliegenden unzweifelhaften Documenten gebührt Joule die Priorität der Methode und Resultate.

Obgleich Joule schon in einer früheren Arbeit***) die übrigens auch von Lenz und E. Becquerel aufser allen Zweifel gestellten Gesetze bewiesen hatte, dafs die Wärmeentwicklung durch den galvanischen Strom im Verhältnifs des Quadrates der Stromstärke und im einfachen Verhältnisse des Widerstandes steht, so unterzog er diese Gesetze mittelst seiner in grofser Vollkommenheit angefertigten Tangentenboussole dennoch einer neuen Prüfung, indem er die Wärmeentwicklung eines um einen Lampencylinder gewundenen Silberdrahtes und die eines Quecksilberfadens verglich, welcher in eine schraubenförmig gewundene Glasröhre eingeschlossen war. Die Bestätigung der Gesetze war eine vollständige.

Die Methode, nach welcher Joule die bei der Electrolyse gebundene Wärme bestimmte, war im Wesentlichen die folgende: Ein Glasgefäfs wurde mit der zu zersetzenden Flüssigkeit gefüllt, die geeigneten Electroden wurden eingetaucht und die Zersetzungszelle eine bestimmte Zeit in den Stromkreis eingeschlossen. Es wurde die Menge der Zersetzung und die entwickelte Wärme sorgfältig beobachtet.

---

*) Phil. Mag. [3] XXIII, 263.

**) Phil. Mag. [4] II, 268; Arch. phys. nat. XVIII, 148; vergl. S. 138.

***) Memoirs of the literary and philos. society of Manchester [2] VII, part 2.

Wenn man dann die Länge eines Silberdrahtes bestimmte, welcher einen mit der Zersetzungszelle gleichen Widerstand hervorgebracht haben würde, so konnte nach dem oben aufs Neue bestätigten Gesetze die Wärme berechnet werden, welche ein solcher Draht an der Stelle der Zersetzungszelle entwickelt haben würde. Diese theoretische Wärmemenge übertrifft stets die in der Zersetzungszelle wirklich entwickelte und der Unterschied ist das Aequivalent der Verbindungswärme der durch die Electrolyse getrennten Elemente.

Joule erinnert noch an zwei von ihm früher aufgestellte Sätze, welche mit zur Begründung seiner oben beschriebenen experimentellen Methode dienen : 1) dafs nicht der Widerstand des Wassers gegen die Electrolyse in der Zersetzungszelle die Ursache der Wärmeentwicklung ist. Da im Gegentheil die durch eine gewisse Menge circulirender Electricität entwickelte Wärmemenge durch jenen Widerstand vermindert wird, so liegt es nahe, diese Verminderung auf Rechnung einer in der Zersetzungszelle absorbirten Wärmequantität zu setzen; 2) dafs der Widerstand, welcher durch die an den Polplatten auftretende electrische Polarisation entsteht, die Entwicklung einer eben so grofsen Wärmequantität zur Folge hat, als andererseits durch Verminderung der Stromintensität verloren geht, so dafs die in der Kette entwickelte Wärme im Verhältnifs zur chemischen Zersetzung gerade so bestimmt werden kann, als wenn gar keine Polarisation stattfände.

Zur Messung der latenten Reductionswärme des Kupferoxyds füllte Joule ein Glasgefäfs mit 3 Pfund einer Lösung, welche aus 24 Theilen Wasser auf 7 Theile krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyds und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure bestand. Zwei Kupferdrähte, welche durch den das Gefäfs schliefsenden Kork gingen, endigten der eine in eine Kupfer-, der andere in eine Platinplatte, die äufseren Enden tauchten in Quecksilbernäpfe. Ein sehr genaues und empfind-

liches Thermometer (eine Abtheilung der willkürlichen Scala $= \frac{1}{23,4}$ Grad) reichte durch den Kork in die Lösung, aufserdem ein Glasstab, welcher zur Durchmischung der Flüssigkeit diente.

Zunächst wurde eine Säule aus vier grofsen Daniell'schen Elementen mit der Tangentenboussole verbunden und der Strom durch ein kurzes dickes Drahtstück geschlossen. Man beobachtete die Stromstärke *A*. Alsdann wurde der obenerwähnte Normalsilberdraht in den Kreis eingeschlossen und mit Wasser umgeben, um ihn auf niedriger Temperatur zu erhalten, die Stromstärke *B* wurde abgelesen. Endlich wurde an die Stelle des Silberdrahtes die Zersetzungszelle genau 10 Minuten lang eingeschaltet und in gleichen Zwischenräumen die Ablenkungen der Nadel beobachtet. Das Mittel dieser Ablesungen sei *C*. Es wurden dann die Stromstärken *B* und *A* nochmals in der umgekehrten Ordnung beobachtet, und aus den entsprechenden Werthen das Mittel genommen. Die Temperatur war am Anfang und am Ende der Electrolyse mit aller Sorgfalt beobachtet worden und der Betrag der Electrolyse selbst wurde durch Wägen der Kupferelectrode vor und nach dem Versuch ausgemittelt. Bedeutet x den Widerstand eines Metalldrahtes, welcher den Strom in gleichem Mafse, wie die Zersetzungszelle schwächen würde, so ist $x = \frac{(A-C)\,B}{(A-B)\,C}$, und dieser Werth mit dem Quadrat der Stromstärke, also mit C^2, multiplicirt giebt $\frac{(A-C)\,BC}{A-B}$, als eine dem Wärmeeffect proportionale Gröfse. Im Mittel aus vier Versuchsreihen fand Joule diese Gröfse zu 1,3772, die in 10 Minuten entwickelte Wärme betrug, in Abtheilungen des Thermometers ausgedrückt, 19,113 und es hatten sich 0,5874 Grm. Kupfer an der negativen Electrode abgesetzt. Es wurde sodann die Wärmemenge gemessen, welche der Normalsilber-

draht in einem mit reinem Wasser gefüllten Gefäfse entwickelte. Im Mittel aus vier Versuchen, in welchen das Quadrat der Stromstärke = 1,7542, ergab sich eine Erwärmung von 33,76 Scalentheilen. Um die Wärmecapacität der Kupferlösung sammt dem Behälter u. s. w. im Verhältnifs zu derjenigen des Behälters etc., in welchen der Silberdraht tauchte, zu messen, liefs Joule die obenerwähnte Quecksilberspirale zuerst in die Zersetzungszelle, sodann in den Wasserbehälter eintauchen und sie gleiche Zeiten von einem electrischen Strom durchlaufen. In dem ersten Falle war das Quadrat der Tangente des Ablenkungswinkels 2,6412 und die Erwärmung 40,622 Scalentheile, im zweiten Falle das Quadrat der Tangente 2,6183, die Erwärmung 36,99 Scalentheile. Da nun der Wasserwerth des Behälters, in welchen der Silberdraht tauchte, sammt Inhalt und der Spirale selbst 1283,7 Grm. betrug, so ergiebt sich derjenige der Zersetzungszelle $\frac{2,6412}{2,6183} \cdot \frac{36,99}{40,622} \cdot 1283,7 = 1179,2$. Bei einem Widerstande x und einem Strome C hätten demnach $\frac{33,76}{23,4} \cdot \frac{1,3772}{1,7542} \cdot 1283,7 = 1455,3$ Wärmeeinheiten entwickelt werden müssen, in der That betrug aber die Wärmeentwicklung nur $\frac{19,113}{23,4} \cdot 1179,2 = 963,99$ Einheiten, und es wurden sonach 491,3 Einheiten durch die Zerlegung von so viel Kupfervitriol absorbirt, als 0,5874 Grm. Kupfer entspricht; was auf 1 Grm. abgeschiedenes Kupfer 836,4 Einheiten ausmacht. Zwei andere Versuchsreihen gaben 856 und 796,5 Einheiten, so dafs sich im Mittel 829,6 Einheiten ergaben. Da nun, wie Joule aus directen Versuchen fand, bei der Vereinigung von 1,252 Grm. Kupferoxyd (entsprechend 1 Grm. Kupfer) mit Schwefelsäure 236 Wärmeeinheiten entwickelt werden, so kommen $829,6 - 236 = 597,6$ Einheiten auf die Oxydation von 1 Grm. Kupfer.

Zur Bestimmung der latenten Reductionswärme des Zinks wendete Joule etwas mehr als 3 Pfund einer Lösung an, welche aus 3 Theilen krystallisirten Zinkvitriols auf 8 Theile Wasser bestand. Die Methode unterschied sich übrigens in Nichts von der bei Zerlegung des Kupfervitriols angewendeten. Die Resultate dreier Versuchsreihen ergaben 1523, 1547 und 1619 Einheiten, entsprechend der Zerlegung von 1 Grm. Zink, im Mittel also 1563 Einheiten. Davon sind 378 Einheiten als Verbindungswärme des Zinkoxyds mit der Schwefelsäure in Abzug zu bringen und es bleiben somit für die Verbindung von 1 Grm. Zink mit Sauerstoff 1185 Einheiten.

Um die latente Reductionswärme des Wasserstoffs zu bestimmen, wurden die Gase, welche in der Zersetzungszelle mittelst Platinelectroden aus einer Lösung von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure in 6 Theilen Wasser entbunden wurden, in einen pneumatischen Apparat übergeführt und dort mit gehöriger Rücksicht auf Druck und Temperatur gemessen. Drei Versuchsreihen ergaben als Reductionswärme von 1 Grm. Wasserstoff 34101, 34212 und 32358, also im Mittel 33557 Einheiten, an welchen Joule noch 4 Einheiten, entsprechend der Verbindungswärme von Säure und Wasser, in Abzug bringt.

Zum Schlusse vergleichen wir noch die Resultate Joule's mit der von andern Forschern gemessenen Verbrennungswärme des Kupfers, Zinks und Wasserstoffs.

	Joule	Dulong	Andrews	Favre und Silbermann	Grassi
Kupfer	594	—	600	655	—
Zink	1185	1297	1315	1277	—
Wasserstoff	33553	34587	33808	34462	34666.

Nach seinen Zahlen und dem von ihm gefundenen mechanischen Aequivalent der Wärme von 448 Metergrammen berechnet Joule die bei der Verbrennung von 1 Grm.

Kupfer, Zink und Wasserstoff entwickelte lebendige Kraft zu 266112, 530880 und 15031744 Metergrammen.

Woods*) hatte in einer früheren Arbeit für den Satz, dafs bei der Auflösung einer chemischen Verbindung so viel Wärme gebunden, als bei dem Zustandekommen derselben entwickelt wird, zunächst Belege aus den bekannten Arbeiten anderer Physiker angeführt. So z. B., dafs bei der Doppelzersetzung neutraler Salze entweder keine oder nur so viel Wärme entwickelt wird, als einer vorkommenden Aenderung des Aggregatzustandes entspricht; ferner dafs bei der Vertretung einer Basis durch die andere oder eines Metalles durch das andere in Salzlösungen nur der Unterschied der Verbindungswärme beider entwickelt wird. Bei der Auflösung von so viel Zink in verdünnter Schwefelsäure, als sich mit 1 Grm. Sauerstoff verbindet, werden, wie Woods fand, 1025 Wärmeeinheiten entbunden, wobei übrigens die Verbindungswärme des Zinkoxyds mit der Schwefelsäure bereits in Abzug gebracht ist. Directe Versuche über Verbrennungswärme gaben für die Verbindung von 1 Grm. Sauerstoff mit Wasserstoff 4340 Einheiten, mit Zink 5366 Einheiten. Bei der Auflösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure mufs man den Unterschied beider Werthe erhalten, wenn der oben angeführte Satz sich bestätigen soll. In der That ist $5366 - 4340 = 1026$ mit dem von Woods gefundenen Resultate so gut wie identisch.

Um den Satz der Gleichheit der chemischen Verbindungs- und der latenten Zersetzungswärme noch auf anderem Wege zu bestätigen, liefs Woods den Strom von 12 Daniell'schen Elementen mittelst Platinelectroden durch eine mit gesäuertem

---

*) Phil. Mag. [4] II, 268; Arch. phys. nat. XVIII, 148.

Wasser angefüllte Zersetzungszelle gehen und mafs sowohl die Temperaturerhöhung als die entwickelten Gase. Bei einem zweiten Versuche wurde an die Stelle der Zersetzungszelle ein in Wasser tauchender Platindraht eingeschaltet, durch dessen Widerstand die Stromstärke auf der gleichen Höhe erhalten wurde, wie vorher. Die in gleicher Zeit entwickelte Wärme war nun gröfser und zwar gerade um die Verbindungswärme der bei der Electrolyse entbundenen Gase.

Wir folgen den theoretischen Betrachtungen nicht, welche Woods *) in mehreren folgenden Abhandlungen an die Resultate seiner Versuche knüpft, und theilen nur noch die Werthe mit, welche derselbe Gelehrte für die Verbrennungswärme mehrerer Metalle fand, indem er dieselbe entweder unmittelbar in Wasser auflöste, wie Kalium und Natrium, oder die Auflösung durch verdünnte Säuren bewirkte, wie bei Zink, Kupfer u. s. w. Zu der beobachteten Wärmezunahme wurde die durch Zersetzung des Wassers gebundene hinzugefügt, dagegen die Verbindungswärme der Säure mit dem gebildeten Oxyde in Abzug gebracht. Die Resultate sind die folgenden:

Metalle	Temperaturzunahme von 60 Grm. Wasser durch die Verbindungswärme der mit 1 Grm. Sauerstoff äquivalenten Menge	Wärmeeinheiten entwickelt durch die Verbrennung von 1 Grm. des Metalls
Natrium	284° Fahrenh.	3293
Kalium	256 ,5 „	1745
Zink	159 ,8 „	1307
Zinn	129 ,6 „	595
Eisen	126 ,4 „	1204
Blei	99 ,4 „	256
Wismuth	74 ,5 „	95,5
Kupfer	72 ,6 „	611
Quecksilber	40 ,4 „	118
Silber	38 ,9 „	96.

*) Phil. Mag. [4] III, 43, 299. IV, 370.

Ueber Wärmeleitung.

Despretz*) hat einige Bemerkungen zu einer vor sieben Jahren erschienenen Arbeit von Langberg**) über Wärmeleitung in starren Körpern gemacht. Dafs nach eingetretenem Gleichgewichtszustand die Temperaturüberschüsse der Stäbe über die Umgebung bei arithmetischer Progression der Abstände von der Wärmequelle nicht in geometrischer Progression abnahmen, wie es die mathematische Theorie der Wärmeleitung von Biot verlangt, erklärt Despretz daraus, dafs die Stäbe nicht lang genug gewesen seyen, damit der Einflufs der Wärmequelle sich am entgegengesetzten Ende gar nicht mehr hätte fühlbar machen können. Nur für diesen Fall, oder für unendlich lange Stäbe gelte aber die oben angezogene Folgerung der Biot'schen Theorie. Versuche über die Wärmeleitung in einer Wassersäule bei Erwärmung von Oben hätten eine Abnahme der Temperaturüberschüsse in geometrischer Progression ergeben, und bei den Versuchen an starren Substanzen seyen die Quotienten der Summe zweier Temperaturüberschüsse durch den dazwischenliegenden, gemäfs der Biot'schen Theorie, durchaus constant gefunden worden. Auch bei einigen von Despretz bis jetzt noch nicht publicirten Versuchsreihen über Wärmeleitung in Gufseisen, Schmiedeeisen, weifsem Marmor, lithographischem Stein, und Tannenholz, also in Körpern von sehr ungleichen Eigenschaften, habe sich stets das nämliche Gesetz herausgestellt, wie folgende Beispiele zeigen, bei welchen in Stäben von 604 Millimeter Länge die Vertiefungen für die Aufnahme der Thermometer in 45 Millimeter Abstand angebracht waren :

*) Institut 1852, 333.

**) Pogg. Ann. LXVI, 1; im Auszug diese Annalen LVI, 189.

Gufseisen, 220mm Durchmesser

Temperatur	Ueberschufs	Quotient
46°,00	23°,86	
44 ,77	22 ,63	1,991
43 ,33	21 ,19	2,029
42 ,52	20 ,38	1,993
41 ,47	19 ,33	2,007
40 ,56	18 ,42	2,009
39 ,83	17 ,69	2,004
39 ,17	17 ,03	2,000
39 ,51	16 ,37	2,005
37 ,94	15 ,80	2,002
37 ,77	15 ,63	

Weifser Marmor, 219mm Durchmesser.

Temperatur	Ueberschufs	Quotient
53°,70	35°,66	
42 ,74	24 ,70	2,105
34 ,39	16 ,35	2,217
29 ,59	11 ,55	2,105
26 ,01	7 ,95	2,153
23 ,64	5 ,60	2,141
22 ,06	4 ,02	2,082
20 ,81	2 ,77	

Tannenholz, 215mm Durchmesser

Temperatur	Ueberschufs	Quotient
53°,83	38°,15	
40 ,59	24 ,91	2,20
32 ,40	16 ,72	2,15
26 ,70	11 ,02	2,16
22 ,77	7 ,09	2,22
20 ,37	4 ,69	2,18
18 ,81	3 ,13	2,27
18 ,09	2 ,41	

Wenn man zu reinem Wasser ein Salz oder eine Säure zusetzt, wird seine Fähigkeit, die Electricität zu leiten, bedeutend erhöht. Despretz hat gefunden, dafs ein solcher Zusatz auf die Wärmeleitungsfähigkeit so gut wie gar keinen Einflufs äufsert.

Helmersen*) hat über die Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Steinarten Beobachtungen angestellt. In Stäben

*) Institut 1852, 281.

von 18 englischen Zoll Länge und 1,5 Zoll Breite waren in Abständen von 2,625 Zoll Vertiefungen eingebohrt und mit Quecksilber gefüllt, in welches dann die Gefäfse der Thermometer eintauchten. Die Erhitzung des einen Endes geschah mittelst kochenden Wassers. In der folgenden Tafel, welche die Resultate enthält, sind die Körper nach abnehmender Wärmeleitungsfähigkeit geordnet. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Réaumur'sche Scale :

Name der Steinarten	Zeit für Herstellung einer constanten Temperatur		Endtemperatur der Thermometer				Temp. des Zimmers	Temp. d. siedenden Wassers	Unterschied zwischen der Temp. d. Luft und dem erwärmten Ende.
			Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3.	Nr. 4			
	Stunden	Minuten							
Weifser Gangquarz . . .	1	55	27°,05	19°,4	16°,7	15°,7	14°,6	80°,1	12°,45
Quarzreicher Glimmerschief.	1	30	25°,6	18°,2	15°,8	14°,8	14°,1	80°,3	11°,5
Feinkörniger Granit . . .	2	—	23°,7	17°,5	15°,9	15°,4	15°,1	80°,3	8°,6
Weifser feinkörn. Marmor	2	20	23°,1	17°,1	15°,85	15°,4	15°,0	80°,1	8°,1
Aphanitporphyr	2	25	23°,1	16°,75	15°,3	14°,9	14°,55	80°,2	8°,55
Dichter Serpentin . . .	2	40	22°,6	16°,9	15°,7	15°,2	14°,75	80°,2	7°,85
Feinkörniger Sandstein . .	2	30	22°,5	16°,1	14°,85	14°,5	13°,8	80°,2	8°,7
Grauer dichter Kalkstein . .	2	20	21°,9	16°,25	14°,9	14°,5	14°,15	80°,2	7°,75

Strahlende Wärme.

Schon längere Zeit ist als Resultat der Untersuchungen von Mariotte, Delaroche und Melloni bekannt, dafs Wärmequellen von ungleicher Temperatur qualitativ verschiedene Wärme ausstrahlen, d. h. solche Wärme, welche von denselben diathermanen Substanzen in ungleicher Menge durchgelassen wird. Provostaye und Desains*) glauben sich neuer-

*) Compt. rend. XXXIV, 951.

dings überzeugt zu haben, dafs von verschiedenen Substanzen selbst bei der nämlichen Temperatur heterogene Wärme ausgesendet wird.

Ein mit Oel gefülltes und auf 173° erhitztes kupfernes Gefäfs sendete auf einer mit Zinnober bedeckten Fläche 83 pC. derjenigen Wärme aus, welche von einer mit Kienrufs bedeckten Fläche ausströmte. Durch eine dünne Glasplatte gingen aber die beiden Wärmearten nur im Verhältnifs von 67 zu 100, so dafs also durch das Glas ein verhältnifsmäfsig gröfserer Antheil derjenigen Wärme absorbirt wurde, welche der Zinnober ausgab.

Wilhelmy*) ist durch theoretische Betrachtungen **) veranlafst worden, die Diathermasie des Glases bei verschiedenen Temperaturen desselben zu vergleichen. Die Wärmestrahlen liefs Wilhelmy von einer Argand'schen Lampe mit Glasschornstein und constantem Oelniveau ausgehen, und war während der Untersuchung darauf bedacht, die Temperatur der Quelle häufig zu controliren und sie fortwährend auf der anfänglichen Höhe zu erhalten, um sicher zu seyn, dafs er immer mit Wärme von gleicher Brechbarkeit (gleicher Farbe) arbeitete. Die Glasplatte, deren Durchstrahlbarkeit untersucht wurde, hatte eine Dicke von 6,8 Millimeter. Sie wurde in einem von dem Mefsapparate hinlänglich entlegenen Theil des Zimmers in einem Luftbade aus doppelten Mänteln von Schwarzblech auf den gewünschten Temperaturgrad gebracht, etwa 15 Minuten constant auf demselben erhalten und dann rasch zwischen die Wärmequellen und die Thermosäule eingeschaltet. Es ist nicht nöthig zu sagen, dafs Wilhelmy durch doppelte Schirme jede Art störender Einflüsse von der Thermosäule fern zu halten bedacht war.

*) Pogg. Ann. LXXXV, 217.

**) In desselben Verfassers: „Versuch einer mathematisch-physikalischen Wärmetheorie", Heidelberg 1850.

In der ersten Versuchsreihe bestimmte er jedesmal zuerst die Ablenkung A' unter dem Einfluſs der directen Strahlung. Sodann wurde die Glasplatte eingesetzt und deren Effect a' allein gemessen, hierauf die Einwirkung der Lampenflamme zugelassen und die nun erfolgte Ablenkung α notirt. Es folgte dann nochmals die Beobachtung der Strahlung a'' der Glasplatte allein und endlich die zweite Messung der directen Strahlung A'' der Lampenflamme nach fortgenommener Glasplatte. Wilhelmy nahm die arithmetischen Mittel $a = \frac{a'+a''}{2}$ und $A = \frac{A'+A''}{2}$ und betrachtete $\alpha - a$ als den Ausschlag, welche die bei der Temperatur T der Glasplatte von ihr durchgelassene Lampenwärme hervorbrachte; $D = \frac{\alpha - a}{A}\,100$ giebt ihre Wirkung in Procenten der directen Strahlung und ist mithin ein Ausdruck für die Diathermasie der Platte bei der gedachten Temperatur.

Bei gewöhnlicher Temperatur (zwischen 5° und 8°) ergab sich die Diathermasie der Platte zu 63,5 pC. im Mittel aus einer gröfseren Zahl gut miteinander harmonirender Versuche. Bei wachsender Temperatur erkannte Wilhelmy, wie er zum Voraus vermuthet hatte, eine Zunahme der Durchgangsfähigkeit, wie die folgende Tabelle (sie enthält nur Mittelwerthe aus den von dem Verfasser mitgetheilten Beobachtungsresultaten) zeigt:

Temperatur	Procente der durchgeb. Wärme	Temperatur	Procente der durchgeb. Wärme
180°	71,4	100°	67,9
170°	69,2	80°	66,8
160°	69,8	65°	66,3
150°	69,0	55°	66,1
140°	68,5	40°	65,7
120°	68,0	Gewöhnl. Temp.	63,5

Eine zweite Versuchsmethode bestand darin, dafs Wilhelmy, anstatt der Ablenkungen, die ersten Ausschläge mafs, welche die auf eine bestimmte Temperatur gebrachte Glasplatte allein, und welche sie unter gleichzeitiger Einwirkung der Lampenwärme der Galvanometernadel ertheilte. Die ersten Ausschläge wurden alsdann mittelst einer besonders dazu entworfenen Tabelle auf stationäre Ablenkungen reducirt. Es wurde dadurch der Fehler vermieden, welcher in der vorigen Versuchsreihe aus der ungleichen Abkühlung der Glasplatte zwischen den Ablesungen a' und α einerseits und α und a'' andererseits entstehen konnte. Waren A, a, α die reducirten Ablenkungen bei directer Strahlung der Lampe, der Glasplatte allein, und der Glasplatte sammt Lampe, so war $D = \frac{\alpha - a}{A}\ 100$ das Mafs der Durchstrahlbarkeit der Platte.

Die Durchstrahlbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur wurde genau wie in der ersten Versuchsreihe gefunden = 63,5 pC., bei 100° ergab sich 67,2 pC., bei 200° endlich 72,2 pC. Die Uebereinstimmung dieser Resultate mit den aus der ersten Versuchsreihe gewonnenen ist augenfällig, und es dürfte damit in der That die Zunahme der Diathermasie des Glases in höherer Temperatur festgestellt seyn. Die nicht unbedeutenden Abweichungen der einzelnen Beobachtungsresultate von einander kommen wohl zum Theil auf Rechnung der ziemlich unsicheren Temperaturbestimmung des Glases.

Wilhelmy verspricht am Schlusse seiner Arbeit die Reflexionsfähigkeit der nämlichen Glasplatte in verschiedenen Temperaturen zu untersuchen.

Knoblauch *) hat eine Untersuchung über die Durchgangsfähigkeit der Wärmestrahlen durch krystallisirte Mittel in

*) Pogg. Ann. LXXXV, 169.

verschiedenen Richtungen, welche ihm früher *), bei Anwendung wasserheller Bergkrystalle und Kalkspathe, nur negative Resultate geliefert hatte, wieder aufgenommen und mit mehr Erfolg durchgeführt.

Der genannte Forscher wendete zu dieser Untersuchung Würfel von braunem Bergkrystall, von Beryll und von Turmalin an. Zur Prüfung der qualitativen Verschiedenheit der in verschiedener Richtung durch diese Krystalle gegangenen Strahlen dienten ihm Platten von blauem, gelbem, rothem und grünem Glase. Sonnenstrahlen wurden durch einen Heliostaten mit Stahlspiegel in ein finsteres Zimmer geworfen, und behielten darin während der Dauer der Beobachtung eine unveränderliche Richtung, sie fielen entweder unmittelbar auf die Krystallwürfel, oder wurden vorher mittelst eines Nichol'schen Prismas polarisirt. Die unmittelbar vom Stahlspiegel des Heliostaten kommenden Strahlen hatten zwar auch durch die Reflexion elliptische Polarisation angenommen, jedoch in so geringem Grade, dafs sie als natürliche Wärme gelten konnten.

Als Hauptresultat ergab sich, dafs die Wärmestrahlen durch gewisse Krystalle, wie brauner Bergkrystall, Beryll, Turmalin, Dichroit, nach verschiedenen Richtungen in ungleicher Menge durchgehen, und sich in ihrem Verhalten gegen diathermane Körper als ungleichartig erweisen, je nachdem sie jene Krystalle in dem einen oder anderen Sinne durchdrungen haben.

Was zunächst geradlinig polarisirte Strahlen betrifft, welche nach der Richtung der optischen Axe durch die drei erstgenannten einaxigen Krystalle geleitet wurden, so war die Durchgangsfähigkeit derselben von dem Azimut der Schwingung

*) Pogg. Ann. LXXIV, 183.

völlig unabhängig *), wie man dieses nach Analogie der optischen und vieler anderen physikalischen Erscheinungen nicht anders erwarten konnte. Auch wenn die Strahlen rechtwinklig zur Axe durchgingen und die Schwingungen ebenfalls rechtwinklig zu jener Richtung erfolgten, beobachtete Knoblauch die nämliche Durchgangsfähigkeit, wie im vorigen Falle. Dieselbe änderte sich aber, wenn die Schwingungsebene um einen rechten Winkel gedreht wurde, so dafs die Vibrationen nun der Axe parallel gerichtet waren. In diesem letzteren Falle traten auch die qualitativen Verschiedenheiten der durch die Krystalle gegangenen Wärmestrahlen in Maximum auf.

Bei Anwendung natürlicher (unpolarisirter) Wärmestrahlen mufsten die genannten Verschiedenheiten in geringerem Mafse auftreten, da bei dem Durchgang rechtwinklig zur krystallographischen Hauptaxe immer die Gesammtwirkung zweier gleich intensiven Strahlen beobachtet wurde, deren einer seine Schwingungen parallel jener Axe, der andere rechtwinklig zu derselben vollendete.

Die folgende Tafel giebt eine Uebersicht über die quantitativen Verhältnisse des Durchgangs unter den verschiedenen angeführten Umständen. *O* bedeutet den Strahl, dessen Schwingungen rechtwinklig zur optischen Axe (krystallogr. Hauptaxe) erfolgen, *E* denjenigen, dessen Schwingungen parallel der Axe gerichtet sind, *N* bezeichnet natürliche Wärme. Die parallel zur Axe durchgehende Wärmemenge

*) Möchte es den Physikern doch gefallen, die der Wellentheorie ursprünglich fremde Bezeichnungsweise der Polarisationsebene durch die Angabe der Schwingungsrichtung zu ersetzen, wie diefs Referent in Liebig und Kopp's Jahresbericht für 1849 vorgeschlagen hat und wie es von einem der thätigsten deutschen Optiker, A. Beer, neuerdings auch vollständig geschehen ist.

ist zu 100 angenommen, und es bedeuten die Zahlen der Tabelle die rechtwinklig zur Axe durchgehende Wärmemenge:

Krystalle	*O*	*E*	*N*
Brauner Bergkrystall	100	73	92
Beryll	70	21	54
Turmalin	100	219	158

Dafs der Strahl *O* rechtwinklig zur Axe in anderem Verhältnifs den Beryll durchdrang als parallel derselben, rührte nur von zufälliger Ungleichmäfsigkeit der Masse her. Es ist daher auch den übrigen Zahlen bei dem Beryll keine exacte Bedeutung beizulegen. Uebrigens sieht man, wie die Verhältnifszahlen für die natürliche Wärme zwischen denjenigen für den Strahl *O* und *E* die Mitte halten. Der Turmalin verhält sich dem Bergkrystall und Beryll insofern entgegengesetzt, als er den Strahl *E* in gröfserer Menge durchläfst, als *O*.

Eine qualitative Verschiedenheit konnte bei denjenigen Strahlen nicht wahrgenommen werden, welche parallel der Axe durch die Krystalle gingen, welches auch das Azimut ihrer Schwingungen seyn mochte. Die kleinen Abweichungen lagen innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler. Am Deutlichsten aber sprach sich diese Verschiedenheit aus, wenn sowohl die Hauptaxe des Krystalls, als die Schwingungen des polarisirten Strahles horizontal gerichtet waren und der Krystall um eine vertikale Axe so gedreht wurde, dafs der Strahl einmal parallel der optischen Axe, das andere Mal rechtwinklig zu derselben durchging. Die Zahlen der folgenden Tabelle geben an, wie viel Procent der durch die Krystalle gegangenen Wärme in jenen beiden Hauptstellungen, welche wir wieder durch *O* und *E* unterscheiden wollen, durch die verschiedenen diathermanen Platten durchgelassen wurden:

	Bergkrystall		Beryll		Turmalin	
	O	*E*	*O*	*E*	*O*	*E*
Blaues Glas	40	39	39	50	—	—
Gelbes Glas	73	78	54	30	—	—
Rothes Glas	42	45	—	—	14	6
Grünes Glas	7	11	—	—	19	41

Auch bei Anwendung natürlicher Wärme war die qualitative Verschiedenheit der parallel und der rechtwinklig zur Axe durchgegangenen Strahlen bei dem Beryll und Turmalin grofs genug, um deutlich wahrgenommen zu werden. Bei dem Bergkrystall lagen für diesen Fall die Ungleichheiten innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Zuletzt untersuchte Knoblauch noch die qualitative Verschiedenheit der Strahlen, welche zwei hintereinander angebrachte Beryllwürfel oder Turmalinwürfel durchdrungen hatten, während die Axen jener Würfel das einemal parallel gerichtet, das anderemal gekreuzt waren. Die angewendete Wärme war natürliche; die Zahlen der Tabelle geben Procente der bei unmittelbarer Strahlung die diathermanen Platten durchdringenden Wärme.

	Beryllwürfel		Turmalinwürfel	
	Blaues Glas	Gelbes Glas	Rothes Glas	Grünes Glas
Parallele Axen	7	26	30	19
Gekreuzte Axen	20	10	42	11

Beobachtungen an einem optisch zweiaxigen Krystall, dem *Dichroit*, gaben ebenfalls qualitative Unterschiede der in verschiedenen Richtungen hindurchgegangenen Wärmestrahlen zu erkennen.

Polarisirende Eigenschaften eines Chininsalzes.

W. Herapath*) beschreibt ein neues Salz, welches einer seiner Schüler, H. Phelps, in einer Lösung von

*) Phil. Mag. [4] III, 161; IV, 186; im Ausz. Chem. Soc. Quart. Journ. V, 177.

saurem schwefelsaurem Chinin und Cinchonin fand, in welche zufällig Jod eingebracht worden war. Das Salz zeichnete sich nicht nur beim ersten Anblick durch eine smaragdgrüne goldglänzende Farbe aus, sondern gab auch bei näherer Betrachtung so merkwürdige optische Eigenschaften kund, dafs Herapath namentlich aus dieser Rücksicht sich zu einer ausführlicheren Beschreibung des Salzes veranlafst sah.

Zur Darstellung des Salzes wurden an eine tubulirte Retorte zwei Vorlagen angepafst, und mit einer Kältemischung aus Salpeter und Salmiak umgeben. In die Retorte wurden 100 Gran reines saures schwefelsaures Chinin, 3 Unzen Holzessigsäure, 2 Drachmen verdünnter Schwefelsäure (welche etwa 12 Gran trockner Säure enthielten) gebracht und nachdem die Mischung auf 100° erhitzt worden war, allmälig eine Lösung von 30 Gran Jod in 1150 Gran Alkohol zugesetzt. Die Operation dauerte eine halbe Stunde und während dieser Zeit gingen etwa 4 Drachmen einer röthlichen Flüssigkeit in die Vorlage über. Die Mischung in der Retorte liefs man abkühlen und erhielt sie innerhalb der nächsten 24 Stunden bei einer Temperatur von 4°,5. Es setzte sich eine reichliche Menge von Krystallen ab, welche auf einem Filter gesammelt, bei 4°,5 Temperatur mehrmals mit Essigsäure abgewaschen, alsdann in siedendem Alkohol von 0,838 spec. Gew. wiederholt aufgelöst und wieder krystallisirt wurden, so dafs man sie endlich frei von jeder Beimischung von schwefelsaurem Chinin erhielt. Nachdem die Krystalle noch auf einem Filter mit kaltem Alkohol gewaschen, dann bei 32° und endlich noch über Schwefelsäure getrocknet waren, wogen sie etwa 67 Gran. — Bei Untersuchung der Mutterlauge, der sauren und alkoholigen Waschflüssigkeiten, und der in die Vorlagen übergetretenen Flüssigkeit, fand Herapath zusammen 5,7 Gran Jod, die Krystalle enthielten 21,75 Gran, so dafs demnach etwa

2,55 Gran durch Abtrocknen der Krystalle zwischen Fliefspapier verloren worden waren.

Herapath ist der Ansicht, dafs wenn das Jod durch Substitution in das Chininsalz eingetreten sey, bei dem vorherbeschriebenen Processe Jodäther hätte entstehen müssen, da

$$(C_{20}H_{12}NO_2) + (C_4H_5O + HO) + 2\,J = (C_{20}H_{11}JNO_2) + (C_4H_5J) + 2\,HO.$$

Trotz der sorgfältigsten Prüfung konnte von diesem Körper keine Spur entdeckt werden. Als die Krystalle in siedendem verdünntem Alkohol gelöst wurden, gab Stärkmehl einen reichlichen Niederschlag von Jodstärkmehl, und in der decantirten überstehenden Flüssigkeit zeigte salpetersaures Silber keine Spur von Jodwasserstoffsäure an; das nämliche Resultat erhielt man bei Auflösung der Krystalle in heifser Essigsäure. In heifsem rectificirtem Alkohol von 0,838 spec. Gew. gelöst, wurde das Jod durch Stärkmehl nicht mehr angezeigt; bei der Abkühlung bildeten sich die Krystalle von Neuem. Herapath hält es durch diese Versuche für hinreichend bewiesen, dafs das Jod weder durch Substitution noch als Jodwasserstoffsäure in die Verbindung eingegangen sey, aus welcher die Krystalle bestehen.

Um die quantitative Analyse zu machen, verwandelte Herapath das Jod mittelst Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff und bestimmte es mit salpetersaurem Silberoxyd; die Schwefelsäure schlug er mit essigsaurem Baryt, das Alkaloïd mit Ammoniak nieder und schied letzteres von der Flüssigkeit durch Lösung in Aether ab. Er fand in 100 Theilen:

Jod	32,6
Schwefelsäure	10,6
Alkaloïd	42,7
	85,9

Der Verlust von 14,1 Procent bestand in Krystallisationswasser, wie Herapath durch Erhitzen einer abgewogenen

Menge der Krystalle mit in Wasserstoffgas geglühten Eisenfeilspähnen und Auffangen des entweichenden Wassers in einer abgewogenen Chlorcalciumröhre noch direct nachwies. Als Resultat dieser Analyse entscheidet sich der genannte Chemiker für die Formel : $(C_{20}H_{12}NO_2 + J) + SO_3 + 6\,HO$, wodurch sich die berechnete procentische Zusammensetzung des Salzes folgendermafsen stellt :

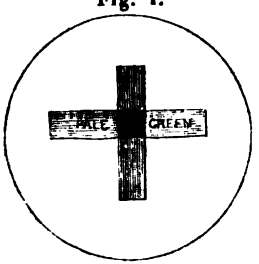
		Atome
Jod	32,63	1
Schwefelsäure	10,52	1
Chinin	42,63	1
Wasser	14,22	6
	100,00	

Die Krystalle dieser Verbindung schiefsen in länglich rechteckigen, quadratischen, octogonalen und rhombischen Blättchen an. Wenn in eine gröfsere Quantität des in Essigsäure gelösten Chininsalzes nur wenige Tropfen der alkoholischen Jodlösung eingebracht wurden und die Mischung mehrere Stunden lang der Abkühlung ruhig überlassen wurde, so setzten sich grofse dünne Platten ab, offenbar aus vielen rechteckigen Streifchen oder quadratischen Blättchen zusammengesetzt. Unter andern Umständen fügten sich Nadeln sternförmig zusammen. Die Grundform aller dieser Krystalle, sagt Herapath, scheint das rhombische Prisma zu seyn. Gewifs ist aber, dafs dieselben in allen Variationen ihrer Form denselben merkwürdigen optischen Character behaupten. Herapath untersuchte denselben mittelst eines Oberhäuser'schen Mikroscopes, welches 100mal im Durchmesser vergröfserte.

Vor Allem ist die glänzend smaragdgrüne Farbe auffallend; unter 49° Einfallwinkel ist das reflectirte Licht vollständig polarisirt. Im durchgehenden Lichte sind die Krystalle vollkommen durchsichtig und beinahe farblos; man bemerkt nur eine schwach olivengrüne Tinte.

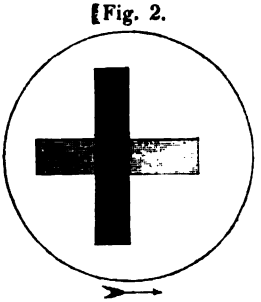
Was aber den Krystallen in optischer Beziehung eine ganz besondere Bedeutung giebt, ist der Umstand, dafs sie, nach Herapath's Aussage, selbst bei einer Dicke von $\frac{1}{500}$ Zoll die polarisirende Eigenschaft in höherem Grade als parallel zur Axe geschnittene Turmaline besitzen. Zwei der länglichen Rechtecke, unter einem rechten Winkel übereinandergelegt, sollen das Feld an der Kreuzungsstelle vollkommen verdunkeln, wie Fig. 1 zeigt, während die übrigen Theile in dem schwach olivengrünen Tone erscheinen.

Fig. 1.



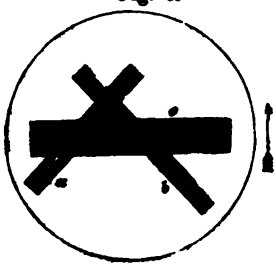
Wendet man zwei gekreuzte Platten und aufserdem eine Turmalinplatte oder ein Nichol'sches Prisma an, durch welche man in das Ocular des Mikroscopes schaut, so erscheint diejenige Platte vollkommen schwarz (Fig. 2), deren Längenrichtung sich mit der Schwingungsrichtung im Turmalin oder im Nichol'schen Prisma kreuzt, die andere Platte erscheint in ihrer natürlichen Färbung. Beide Platten vertauschen ihr Ansehen, wenn man den analysirenden Turmalin oder Nichol um 90° dreht.

Fig. 2.



Wenn es nun hiernach scheinen sollte, als ob die Plättchen des beschriebenen Krystalls absolut nur einen der beiden durch die Doppelbrechung entstehenden Strahlen durchlassen, so widersprechen dieser Folgerung doch die depolarisirenden Eigenschaften derselben und insbesondere die Farben, welche nach Herapath dann auftreten, wenn die Längenrichtungen gekreuzter Plättchen im Polarisationsapparate Winkel von 45° mit den beiden Hauptrichtungen

Fig. 3.

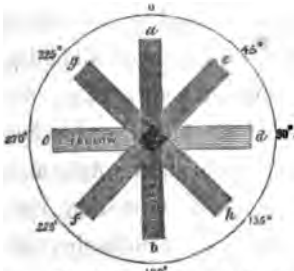


dieses Apparates bilden. In Fig. 3 ist vorausgesetzt, dafs die Platte *c* eines Jodchininkrystalls als polarisirender Apparat wirke; die beiden Plättchen *a* und *b* der nämlichen Substanz, welche unter 45° gegen die mit einem Pfeil bezeichnete Schwingungsrichtung des analysirenden Turmalins geneigt sind, zeigen dann eine depolarisirende Wirkung und erscheinen gefärbt. Herapath giebt nicht an, dafs diese Plättchen von ungleicher Dicke waren. Warum sie aber gerade complementären Farbe zeigten, wie Herapath in diesem und anderen Fällen gefunden hat, wagt Referent nicht eher zu beurtheilen, als bis ihm selbst Krystalle der genannten Art zur optischen Prüfung zu Gebote stehen werden. Jedenfalls würde diese Erscheinung, wenn von gleich dicken Krystallplättchen die Rede seyn sollte, ein von den seither bekannten verwandten optischen Phänomenen ganz abweichendes Verhalten darbieten*).

*) Während des Druckes obiger Zeilen wurde ich durch die Güte des Herrn Prof. Will, welcher das Herapath'sche Jodchininsalz, sowie die entsprechende Verbindung des Cinchonins durch Herrn Bouck darstellen liefs, in den Stand gesetzt, jene Salze in optischer Beziehung zu prüfen. Das Cinchoninsalz polarisirt nicht; das Chininsalz dagegen schon in äufserst dünnen Platten sehr vollständig, ganz wie Herapath dieſs angiebt. Man konnte die Platten an der Stelle von Turmalinen oder von Nichol'schen Prismen gebrauchen, um die bekannten Polarisationsfarben des Gypses oder Glimmers hervorzubringen. Niemals aber gelang es mir, ein Plättchen des Chininsalzes im Azimut von 45° zwischen gekreuzten Turmalinen, Nichols, oder zwischen gekreuzten Chininplatten selbst gefärbt zu sehen, wie dann ich jenes Plättchen auch anwenden mochte. Herapath's Plättchen waren zwischen 0,0011 und 0,0016 Zoll dick; bei zwei der von mir angewendeten fand ich Dicken von 0,0012 und 0,0013 Zollen. Es zeigen zwar auch sehr dünne Turmalinplatten noch Polarisationsfarben, aber dafs die Färbung durch

Herapath versicherte sich auch, dafs die Plättchen als analysirende Krystalle zur Erzeugung der Polarisationsfarben des Glimmers dienen konnten. Unter dem Objectiv des Mikroscopes wurden eine Turmalinplatte und darauf eine Glimmerplatte so angebracht, dafs die Schwingungsrichtung im Turmalin den Winkel der Schwingungsrichtungen im Glimmer halbirte und letzterer, mit einem analysirenden Turmalin betrachtet, in der parallelen Stellung eine weingelbe, in der gekreuzten Stellung eine lebhaft blaue Farbe zeigte. Wurde nun der analysirende Turmalin weggelassen und statt dessen

Fig. 4.



ein Stern von Jodchininkrystallen, wie in Fig. 4, gelegt, so zeigte *a b* blaue, *c d* weingelbe Farbe, *e f* und *g h* erschienen farblos. In dieser Beobachtung liegt nichts, wodurch die Jodchininkrystalle sich von einer analysirenden Turmalinplatte unterschieden. Es wird nicht nöthig seyn, die mannichfachen

---

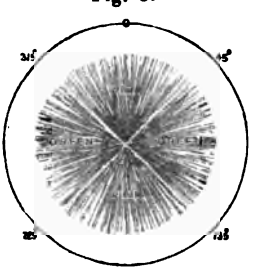
Drehung des Plättchens um einen rechten Winkel in die complementäre übergehe, scheint doch wohl auf einem Irrthum zu beruhen. Die Herapath'sche Verbindung erinnert an ein von Anderson unter dem Namen Trijod-codeïn beschriebenes Salz, welchem die Formel $C_{36}H_{21}NO_6 + J_3$ entsprechen soll (Edinb. new philos. Journ. L, 130). Haidinger hat dieses Salz unter dem Namen *Andersonit* nach seiner Krystallform und seinen optischen Eigenschaften beschrieben (Pogg. Ann. LXXX, 553), welche letztere mit den optischen Eigenschaften des Herapath'schen Jodchininsalzes in gewisser Beziehung Aehnlichkeit haben. Hinter der dichroscopischen Loupe im durchfallenden Lichte erscheint das eine Bild auch sehr dünner Platten des Chininsalzes fast schwarz, während das zweite Bild einen vom Olivengrünen ins Gelbe ziehenden Ton zeigt. Die Schwingungsrichtung des ersteren, also des vorzugsweise absorbirten Strahles, fällt mit der vorherrschenden Schwingungsrichtung der grün-metallglänzenden Oberflächenfarbe zusammen.

Zamminer.

Combinationen aus der Glimmerplatte, den Jodchininkrystallen und Turmalinen anzuführen, mittelst deren Herapath die optische Natur seiner Krystalle auf die Probe stellte, da weitere Aufklärungen über die eigentliche optische Constitution sich aus jenen Experimenten nicht ergaben. Die Dicken der angewendeten Krystallplättchen fand Herapath zwischen $\frac{1}{300}$ und $\frac{1}{100}$ Zoll.

Auch andere Krystalle organischer Substanzen hat der genannte Chemiker mit Hülfe einer Turmalin- und einer Glimmerplatte auf ihre polarisirende Eigenschaft untersucht; keine zeigte sie in dem hohen Grade, wie die oben beschriebenen Krystalle von schwefelsaurem Jodchinin. Besonders bemerkbar war das Polarisationsvermögen in den Salzen von Chinidin. Sowohl das saure als das neutrale schwefelsaure Salz, das oxalsaure und das basisch-salzsaure, und die klinorhombischen Prismen des reinen Alkaloïds polarisiren so stark, dafs man hierdurch ein gutes Unterscheidungszeichen von den entsprechenden Verbindungen des Chinins und Cinchonins erhält. — Das saure schwefelsaure Chinidin krystallisirt in Büscheln aus radienförmig gestellten feinen Prismen. Bedeckt man die Combination aus einem Turmalin und einer Glimmerplatte mit einem solchen kreisförmigen Büschel, so beobachtet man eine Erscheinung, wie sie die Fig. 5 andeutet. Zwei diagonal gegenüberliegende Quadranten sind grün, die beiden anderen blafsroth gefärbt. Eine andere Glimmerplatte gab blaue und gelbe Quadranten. Man wird hier unwillkürlich an die von Haidinger zuerst beobachteten und nach ihm benannten Lichtbüschel erinnert, welche man mit freiem Auge im polarisirten Lichte beobachtet und welche abwechselnd gelbe und blafsviolette Quadranten zeigen. Die faserige Structur

Fig. 5.



der Linse ist in diesem Falle das Analogon zu dem radienförmigen Krystallbüschel.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

Pasteur*) hat neuerdings gefunden, dafs eine Anzahl derjenigen Substanzen, welche in Lösungen die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes drehen, aus diesen Lösungen aber gewöhnlich in holoëdrischer Form krystallisiren, unter besonderen Umständen hemiëdrische Gestalten annehmen, so zwar, dafs nicht congruente hemiëdrische Krystalle in gleicher Menge aus der Lösung hervorgehen.

Der saure äpfelsaure Kalk krystallisirt aus reinem Wasser niemals hemiëdrisch; aus Salpetersäure dagegen mit vier Flächen, welche einem unregelmäfsigen Tetraëder angehören. Bei einem gewissen Concentrationsgrade der Säure verdrängen die hemiëdrischen Flächen vollständig die gewöhnlichen Flächen der holoëdrischen Form.

Das saure äpfelsaure Ammoniak krystallisirt holoëdrisch aus Wasser und Salpetersäure. Erhitzt man aber das Salz bis zum Schmelzen und zur anfangenden Zersetzung und krystallisirt es dann von Neuem, so treten hemiëdrische Flächen auf.

Ein analoges, aber noch deutlicher ausgesprochenes Resultat erhält man bei dem Tartramid, welches aus reinem Wasser fast niemals hemiëdrisch krystallisirt. Man erhält sehr deutlich entwickelte hemiëdrische Flächen, wenn man dem aus heifser Lösung krystallisirenden Salze einige Tropfen Ammoniak zusetzt.

*) Compt. rend. XXXV, 176.

Das saure weinsaure Ammoniak endlich krystallisirt vollständig hemiëdrisch, wenn man der Lösung saures weinsaures Natron zusetzt.

Pasteur hat noch an den folgenden, von ihm früher noch nicht untersuchten, optisch wirksamen Substanzen das Vorkommen nicht congruenter Hemiëdrie nachgewiesen. Das Amid der rechts- und das der linksdrehenden Weinsäure, die Aminsäuren, welche sich von diesen beiden Säuren ableiten, valeriansaures Morphin, rechtsdrehendes weinsaures Cinchonin, salzsaures Papaverin. Wenn man die Hemiëdrie als typische Form annimmt, so erhalten die gewöhnlichen Krystallflächen der genannten Körper nach Pasteur sämmtlich sehr einfache Bezeichnungen.

In der nämlichen Abhandlung bespricht der genannte Forscher eine neue, höchst interessante Thatsache bezüglich der hemiëdrisch krystallisirenden und in entgegengesetztem Sinne optisch wirksamen Körper. Während diese Substanzen mit gleicher chemischer Zusammensetzung eine vollkommene Gleichheit aller physikalischen Eigenschaften verbinden und nur die Krystallform und die optische Wirkung entgegengesetzt orientirt ist, die quantitativen Verhältnisse aber auch bei diesen Eigenschaften durchaus die nämlichen sind, hört die Gleichheit in vielen Beziehungen auf, wenn diese Substanzen mit anderen optisch wirksamen Körpern gemischt werden. Die Verbindungen haben dann weder gleiche Zusammensetzung noch gleiche Löslichkeit, sie verhalten sich ungleich in höherer Temperatur. Trifft es sich, dafs die Zusammensetzung gleich ist, so sind doch Krystallform und Löslichkeit verschieden. Manchmal tritt eine Verbindung mit dem rechtsdrehenden Körper ein, welche sich mit dem linksdrehenden nicht bildet. So verbindet sich z. B. das rechtsdrehende saure weinsaure Ammoniak nach einfachen Aequivalenten mit dem optisch wirksamen sauren äpfelsauren Ammoniak. Das linksdrehende

weinsaure Salz geht eine solche Verbindung mit dem äpfelsauren Salze nicht ein.

Das Amid der rechts- und das der linksdrehenden Weinsäure verbinden sich beide mit dem optisch wirksamen Amid der gewöhnlichen Aepfelsäure. Die Verbindungen haben gleiche Zusammensetzung, aber ungleiche Krystallform und Löslichkeit, die Verbindung des links-weinsauren Salzes ist weit löslicher.

Das Asparagin bildet mit der Rechtsweinsäure eine schönkrystallisirende Verbindung, mit der Linksweinsäure dagegen nur eine syrupartige, nicht krystallisirende Flüssigkeit. Dieses Verhalten beschränkt sich keineswegs auf die Verbindungen der weinsauren und äpfelsauren Salze. Das rechtsdrehende neutrale weinsaure Cinchonin enthält 8 Aequivalente Wasser, das linksdrehende nur zwei. Das erstere löst sich leicht in absolutem Alkohol, das letztere ist nur äufserst wenig löslich; das erstere beginnt bei 100° sich zu färben, das letztere erst bei 140°. Die weinsauren Verbindungen von Chinin, Brucin und Strychnin gaben im Allgemeinen die nämlichen Resultate, wie von Pasteur durch specielle Angaben näher nachgewiesen wird.

Werden die beiden entgegengesetzt drehenden Weinsäuren mit dem nämlichen unwirksamen Körper, wie z. B. mit Kali verbunden, so wird ihr optisches Drehungsvermögen in ganz gleicher Weise geändert. Ein optisch wirksamer Körper dagegen verstärkt das Drehungsvermögen der einen Säure und schwächt das der anderen, oder kehrt es völlig um.

Pasteur glaubt, dafs die Resultate seiner Untersuchungen einer grofsen Verallgemeinerung fähig seyen, dafs jeder rechtsdrehenden Substanz eine isomere linksdrehende und entgegengesetzt hemiëdrisch krystallisirende entspreche, ferner, dafs jeder optisch wirksamen Substanz eine isomere optisch unwirksame entspreche. Es ist ihm gelungen, die dem Cinchonin und Chinin entsprechenden optisch unwirksamen Ver-

bindungen darzustellen, und in einer folgenden Arbeit verspricht Pasteur eine grofse Zahl ähnlicher Fälle aufzuführen.

Der genannte Forscher schliefst aus den vorstehenden Thatsachen, dafs es keineswegs nöthig sey, eine Substanz im Polarisationsapparat zu untersuchen, um zu finden, ob sie optisch wirksam oder unwirksam sey. Es genüge, festzustellen, ob die Substanz sich gegen zwei entgegengesetzt drehende isomere Verbindungen in gleicher Weise verhalte. Diese Art der Untersuchung, bemerkt Pasteur, biete namentlich bei färbenden Substanzen von geringer optischer Wirkung besondere Vortheile. Man brauche nur zu prüfen, ob der färbende Körper in gleichem Mafse in der Rechts- und Linksweinsäure oder in ihren entsprechenden Salzen, Aetherarten oder Amiden löslich sey. Die geringste Verschiedenheit in dieser Beziehung erlaube auf das Daseyn eines optischen Drehungsvermögens zu schliefsen.

Biot giebt in einer neuen Arbeit*) über die circularpolarisirende Eigenschaft gewisser Lösungen zunächst eine Uebersicht über die hauptsächlichen Resultate seiner früheren Untersuchungen über den nämlichen Gegenstand, welche übrigens in diesen Annalen**) bereits in genügender Ausführlichkeit mitgetheilt worden sind. Wir erinnern nur daran, dafs die Drehung der Schwingungsebene durch sämmtliche optisch wirksame Substanzen der Dicke der von dem Strahl durchlaufenen Schichte proportional gefunden wurde, vorausgesetzt, dafs jene Substanzen in reinem Zustande oder in immer gleichem Grade der Verdünnung angewendet worden waren. Bei Zumischung optisch unwirksamer Körper, wie z. B. von Wasser,

---

*) Ann. chim. phys. [3] XXXVI, 257.

**) Diese Annalen LII, 186; LXXII, 170; LXXVI, 189.

Alkohol etc. blieb die Drehung der Schwingungsebene stets dem Gewichtsantheil der optisch wirksamen Substanz proportional. Sie stand immer im nämlichen Verhältnifs zu der Anzahl der optisch wirksamen Molecüle, welchen der Strahl auf seinem Weg durch die Lösung begegnet. Die Ablenkungen, welche die Schwingungsebenen der verschiedenen Farbenstrahlen erfuhren, standen sehr nahe im umgekehrten Verhältnisse des Quadrates der Wellenlängen. Doch zeigten die verschiedenen optisch wirksamen Substanzen kleine Abweichungen im Dispersionsverhältnisse der verschiedenfarbigen Polarisationsebenen, ähnlich wie man bei der prismatischen Zerlegung durch verschiedene brechende Substanzen auch bei gleicher Länge des ganzen Farbenbildes kleine Ungleichheiten in der Breite der Farbenräume antrifft.

Nur die Weinsäure und ihre Verbindungen entzogen sich den Gesetzen, welchen die Circularpolarisation aller übrigen optisch wirksamen Substanzen folgte. Je verdünnter die wässerige Lösung der Weinsäure angewendet wurde, desto stärker war die optische Kraft, welche von der gleichen Menge von Weinsäuremolecülen ausgeübt wurde. Noch mehr wurde die Drehung der Polarisationsebene durch Zusatz geringer Mengen von Borsäure verstärkt, obgleich diese Säure an sich optisch unwirksam ist. Wenn α die Drehung ist, welche die Schwingungsebene eines Strahles durch eine flüssige Säule von der Länge l und der Dichte δ erfährt, worin die optisch wirksame Substanz zu dem aliquoten Gewichtsantheil ε enthalten ist, so ist

$$(\alpha) = \frac{\alpha}{l\,\varepsilon\,\delta}$$

das, was Biot die specifische Rotationskraft der betreffenden Substanz für den gegebenen Farbenstrahl genannt hat. Diese Gröfse blieb bei allen früher unter[illegible] Substanzen in jedem Grade der Verdünnung die näm[illegible] sie änderte sich aber

sehr merklich bei der Weinsäure, wenn ihr Wasser oder Borsäure zugemischt wurde. Den Verlauf dieser Aenderungen konnte Biot sehr nahe durch Gleichungen von der Form*):

$$\alpha = A + Be$$

ausdrücken, worin e den Gewichtsantheil der zugemischten, an sich optisch unwirksamen Substanz bedeutet, in der Art, dafs $\varepsilon + e = 1$. Es ist bekannt, wie Biot durch die erfreuliche Beihülfe Laurent's das Mittel erhielt, die Giltigkeit seiner an Lösungen gefundenen Formeln auch für den Grenzfall, nämlich an Stücken reiner amorpher Weinsäure und durchsichtigen Legirungen aus Weinsäure und Borsäure zu erproben.

Die Dispersion der verschiedenfarbigen Schwingungsebenen, welche bei allen anderen optisch wirksamen Substanzen in jedem Grade der Verdünnung dem nämlichen Gesetze folgte, so zwar, dafs stets die Stärke der Ablenkung vom rothen nach dem violetten Ende des Spectrums sehr nahe im umgekehrten Verhältnifs des Quadrates der Wellenlängen zunahm, zeigte sich bei der Weinsäure völlig verändert. Die Schwingungsebene des grünen Strahles war im Allgemeinen stärker abgelenkt, als die des rothen und blauen Strahles, diejenige des violetten Strahles war am Wenigsten abgelenkt, und die Verhältnisse der Ablenkungen unter sich änderten sich bei Zusatz von Wasser oder Borsäure. Schon ein Zusatz von etwas mehr als $\frac{1}{100}$ Borsäure genügte, die abnormen Dispersionsverhältnisse der Weinsäure völlig aufzuheben und diejenigen herzustellen, welche man beim Quarze antrifft, welcher Körper in dieser Beziehung als Typus aller übrigen dienen kann.

---

*) Die speciellen Werthe der Constanten dieser Formel für die verschiedenen Fälle sind in den oben citirten Berichten dieser Annalen vollständig mitgetheilt.

Biot hat zwar nicht die Gröfse der Ablenkung für die verschiedenen Farbenstrahlen mit derjenigen Schärfe bestimmt, welche bei Anwendung der Fraunhofer'schen Linien zu erreichen möglich ist, er empfiehlt diese vollkommneren Untersuchungen vielmehr dem Eifer der jüngeren Physiker*), allein die Resultate, welche der ehrwürdige, auf diesem Felde unermüdliche Forscher mit weit geringeren Mitteln erhielt, sind immerhin interessant genug, um hier eine nähere Besprechung zu finden. Meist bestimmte Biot die Ablenkungen der Schwingungsebenen nur zweier Strahlen, des rothen, welcher durch ein mit Kupferoxyd gefärbtes Glas beinahe homogen erhalten wurde, und des gelben, welcher sich jedesmal dann im Minimum befand, wenn das Feld mit der von Biot sogenannten Uebergangsfarbe (*teinte de passage*, auch empfindlicher Farbenton, *couleur sensible*), einem dunkelblauvioletten Tone, gefärbt erschien. Nennen wir die Ablenkung der Schwingungsebene des rothen Strahles α_r, die des gelben α_g, so ist $\frac{\alpha_r}{\alpha_g}$ das einer jeden Substanz eigenthümliche Dispersionsverhältnifs dieser beiden Strahlen. Beim Quarz beträgt es $\frac{4}{3}$. Bei keinem Mittel, welches nicht *mehrere* optisch wirksame Substanzen oder Weinsäure enthielt, ging dieses Verhältnifs unter $\frac{4}{3}$ herab, oder über $\frac{4}{3}$ hinaus. In dieser geringen Verschiedenheit der Dispersionsverhältnisse liegt auch der Grund, warum sämmtliche Substanzen, bei gewissen Dicken der Schicht wenigstens, nach verschiedenen Azimuten die nämliche Farbenfolge zeigen, wie der Quarz, und z. B. sämmtlich die Uebergangsfarbe von fast gleicher Nuance geben.

*) Wir verweisen in dieser Beziehung auf die von Broch (Repertorium der Physik, VII, 113) angewendete Methode zur Bestimmung der Circulardispersion des Quarzes, welche auch Wiedemann (diese Annalen LXXX, 173) zur genaueren Bestimmung der magnetischen Circularpolarisation gedient hat.

Aus den Aenderungen, welche die specifischen Rotationskräfte $(\alpha)_r$ und $(\alpha)_g$ der Weinsäure erfahren, wenn diese mit Wasser oder mit Borsäure gemischt wird, schlofs Biot, wie in früheren Berichten ausführlicher mitgetheilt wurde, auf eine gegenseitige chemische Einwirkung der optisch wirksamen und der unwirksamen Molecüle, und in der That wäre bei einer blofsen indifferenten Mengung eine Steigerung der optischen Rotationskraft nicht denkbar. Mit Rücksicht auf diese Folgerung gewährt es ein besonderes Interesse, dafs Biot nunmehr durch wiederholte, mit grofser Sorgfalt angestellte Beobachtungen sich überzeugt hat, dafs eine gegenseitige Einwirkung der optisch wirksamen Molecüle und derjenigen des Lösungsmittels der ganz allgemeine Fall ist, und bei anderen Substanzen als der Weinsäure bisher nur ihrer Kleinheit wegen der Wahrnehmung entgangen ist.

Neben dem früher angewendeten Verfahren, die Ablenkungen der Schwingungsebene bei verschiedenen Verdünnungsgraden der optisch wirksamen Substanz unmittelbar zu messen und daraus die specifische Rotationskraft und ihre etwaigen Aenderungen abzuleiten, hat sich Biot noch einer anderen Methode bedient, welche die Resultate dieser Aenderungen unmittelbar vor Augen führt und bei gleicher Sicherheit gröfsere Empfindlichkeit gewährt. Sie besteht darin, die Dicke der Schichten, welche der polarisirte Strahl in der in verschiedenem Verhältnisse mit dem Lösungsmittel gemischten Substanz in aufeinanderfolgenden Versuchen zu durchdringen hat, so abzumessen, dafs das Licht jedesmal der gleichen Anzahl von Molecülen des optisch wirksamen Körpers begegnet. Zeigt die eine Röhre, welche diese Substanz in concentrirterem Zustande enthält, z. B. die Uebergangsfarbe, so müfste die äquivalente Röhre, welche einen gröfseren Antheil des Lösungsmittels enthält, den nämlichen Ton zeigen, und die geringste Abweichung wird um so leichter wahrgenommen, da man

mehrmals alterniren kann, nachdem man jedesmal vorher durch Drehung des Nikols den reinen Ton der Uebergangsfarbe hergestellt hat.

Biot entwickelt Formeln, wonach die Dicken der Schichten zu dem angegebenen Zwecke zu bemessen sind, und vergifst nicht, darauf aufmerksam zu machen, dafs man etwaige bei der Mischung eintretende Verdichtung mit in Rechnung zu nehmen habe. Ohne das Detail der zahlreichen Beobachtungen des genannten Forschers mitzutheilen, führen wir nur an, dafs sich eine Aenderung des Rotationsvermögens, also eine gegenseitige Einwirkung der optisch wirksamen Molecüle und derjenigen des Lösungsmittels ergeben hat: für Lösungen von Rohrzucker in Wasser, von Terpentinöl in Alkohol, von Terpentinöl in Olivenöl (sehr geringe Verstärkung und nur allmälig eintretend), von natürlichem Kampher (*des laurinées*) in Essigsäure und in absolutem Alkohol, endlich, wenn auch in sehr geringem Grade, für Lösungen von Kamphersäure in absolutem Alkohol.

Die Rotationskraft des Zuckers und des Terpentinöls nimmt in den Lösungen zu; diejenige des Kamphers dagegen vermindert sich beträchtlich, wenn der Verdünnungsgrad der Lösung in Essigsäure oder in Alkohol zunimmt. Wendet man wiederum die Formel

$$(\alpha)_r = A + B\,e$$

an, um den Verlauf der gedachten Aenderungen auszudrücken, indem man mit e den in der Gewichtseinheit der Lösung enthaltenen Antheil des Lösungsmittels bezeichnet, so nehmen die Constanten folgende Werthe an:

Lösung in Essigsäure: $A = +42°,54$ $B = -14°,236$
Lösung in absol. Alkohol: $A = +45°,25$ $B = -13°,688$

Auch ist bemerkenswerth, dafs das Dispersionsverhältnifs dieser beiden Lösungen für den gelben und rothen Strahl bedeutend geringer ist, als dasjenige des Quarzes, nämlich

$\frac{\alpha^r}{\alpha_g} = \frac{20}{30}$, während der Quarz, wie oben angeführt, das Verhältnifs $\frac{23}{30}$ hat.

In einer zweiten Arbeit verfolgt Biot*) einen Gedanken, welchen er schon in der oben betrachteten Untersuchung angedeutet hatte, denjenigen nämlich, dafs es möglich sey, durch die Zusammenwirkung von wenigstens zwei circularpolarisirenden Mitteln, die Dispersion der verschiedenfarbigen Schwingungsebenen aufzuheben, während eine Gesammtablenkung für alle Farbenstrahlen bestehen bleibe. Es bietet dieser Fall eine beinahe vollkommene Analogie der achromatischen Brechung durch ein System von zwei entgegengesetzt gerichteten Prismen, welche bei der achromatischen Ablenkung der Schwingungsebenen durch zwei circularpolarisirende Mittel von entgegengesetzter Drehung ersetzt werden. Wie indessen in Folge der unvollständigen Proportionalität der Farbenräume in den Farbenbildern verschiedenartiger Prismen noch die sogenannten secundären Farben im achromatisirten Bilde übrig bleiben, wie z. B. in den Spectren des Kron- und Flintglassystems die bekannten weingrünen und purpurnen Säume, so wird auch im Falle der Circularpolarisation die Achromatisirung aus gleicher Ursache selten eine ganz vollständige seyn. Man wird durch gleichzeitige Anwendung zweier entgegengesetzt drehenden Mittel von verschiedener Dispersionskraft, entweder in besonderen Säulen hintereinander, oder in Mischung, eine ganz abnormale Dispersion der verschiedenfarbigen Schwingungsebenen erzeugen können, d. h. eine solche, in welcher die Ablenkung nicht mehr stetig mit der Brechbarkeit des Strahles wächst, sondern die Schwingungsebenen der verschiedenen Strahlen im Vergleich zu ihrer Brechbarkeit discontinuirlich

*) Ann. chim. phys. [3] XXXVI, 405.

auseinander liegen, und einige selbst in entgegengesetztem Sinne abgelenkt seyn können, als andere. Niemals erreicht man eine solche unregelmäfsige Dispersion durch Anwendung nur eines optisch wirksamen Körpers, mit einziger Ausnahme der rechts- und linksdrehenden Weinsäure und ihrer hemiëdrisch krystallisirenden Salze.

Bedeuten r und g die Ablenkungen der Schwingungsebenen des rothen und gelben Strahles durch eine Schichte von der Dicke 1 eines optisch wirksamen Körpers, und haben r' und g' die nämliche Bedeutung für ein zweites Mittel, so ist die Bedingung der aufgehobenen Dispersion, wenn zwei Schichten e und e' des ersten und zweiten Mittels gleichzeitig angewendet werden :

$$e'(g' - r') + e(g - r) = 0$$

Offenbar kann dieser Gleichung nur genügt werden, wenn die beiden Mittel in entgegengesetztem Sinne drehen; und wenn man g, r, g' und r' für beide Mittel gemessen hat, ist es leicht, das Verhältnifs von e' zu e aus der Gleichung zu entnehmen. Immerhin ist indessen hierdurch nur die Vereinigung der Schwingungsebenen des rothen und gelben Strahles gesichert, das Zusammenfallen der Schwingungsebenen auch aller anderen Strahlen bei Anwendung der nach obiger Gleichung gewählten Dicken e' und e setzt ein proportionales Verhältnifs aller Dispersionen zu derjenigen des rothen und gelben Strahles voraus, und man kann umgekehrt aus der Beobachtung, welche eine unvollkommene Achromatisirung zu erkennen giebt, auf den Sinn und selbst die Gröfse der Abweichung von der proportionalen Dispersion Rückschlüsse machen.

Biot führt einen Fall vollkommen proportionaler Dispersion an, gegeben durch eine Lösung von Rohrzucker und durch die Lösung des nämlichen Zuckers, dessen optische Drehkraft durch Salzsäure umgekehrt worden war. Freilich

aber standen bei diesen beiden Zuckerarten die Dispersionen auch genau in dem nämlichen Verhältnifs, wie die Ablenkungen der Schwingungsebenen, so dafs bei gleichzeitiger Anwendung beider Lösungen die Ablenkung gleichzeitig mit der Dispersion aufgehoben und alles Licht auf die ursprüngliche Schwingungsebene zurückgeführt wurde.

Terpentinöl aus Pinus maritima, dessen Dichte bei 22°,75 gleich 0,861775 war, gab in einer Säule von 150^{mm},9 Länge bei 14° folgende Ablenkungen :

$$\alpha_r = -44°,8\,;\ \alpha_g = -56°,5.$$

Krystallisirter Kampher in Essigsäure im Verhältnifs von 0,555 zu 0,445 gelöst und die Lösung, welche bei 11° eine Dichte von 1,0093 hatte, in einer Röhre von 197^{mm},95 angewendet, gab :

$$\alpha'_r = +40°,15\,;\ \alpha'_g = +60°,50.$$

Die Dispersionsverhältnisse sind demnach die Folgenden:

$$n = \frac{\alpha_r}{\alpha_g} = \frac{23,79}{30}\,;\quad n' = \frac{\alpha'_r}{\alpha'_g} = \frac{19,91}{30}.$$

Beide Röhren vereinigt lenkten den rothen Strahl um etwa 4° zur Linken, den gelben um eben so viele Grade zur Rechten ab, und eine sorgfältige Untersuchung der Farbentöne, welche das ordentliche und das aufserordentliche Bild in verschiedenen Azimuten von — 4° bis + 50° gab, bewies, dafs die Schwingungsebene der brechbareren Strahlen noch mehr zur Rechten abgelenkt war, als die des gelben Lichtes. Die Kampherlösung würde in einer Röhre von 150^{mm},9 Länge die Ablenkungen

$$r' = +30°,61\,;\ g' = +46°,12$$

gegeben haben, und es sind daher die Zerstreuungen durch das Terpentinöl und die Kampherlösung bei der angegebenen Länge der Säule :

$$g' - r' = 15°,51 \text{ und } g - r = -11°,7$$

so dafs die Herstellung eines achromatischen Systems aus der Gleichung :

$$+ e' \,.\, 15°,51 - e \,.\, 11°,7 = 0$$

sich ergiebt. e' findet man hieraus $= 113^{mm},81$, und durch Verbindung einer Säule von Kampherlösung von dieser Länge mit der Terpentinölsäule von $150^{mm},9$ Länge erhält man die folgenden Ablenkungen der Schwingungsebenen des rothen und gelben Strahles :

$$\alpha_r + \alpha'_r = - 21°,7173 ; \quad \alpha_g + \alpha'_g = - 21°,7178.$$

Biot behandelt noch eine gröfsere Anzahl ähnlicher Beispiele, indem er die Circularpolarisation des Terpentinöls durch die entgegengesetzte Wirkung der Lösungen von Kampher in Essigsäure oder in Alkohol achromatisirt; er giebt ferner Anweisung, wie man durch eine sorgfältige Farbenanalyse des ordentlichen und des aufserordentlichen Bildes in verschiedenen Azimuten auf den Sinn und die Gröfse der noch übrigen bleibenden Abweichungen der verschiedenfarbigen Schwingungsebenen schliefsen könne. Wir theilen hier nur noch die experimentellen Daten mit, welche den Ausgangspunkt der theoretischen Betrachtungen bilden.

	Kampher	Essigsäure	Dichte der Lösung	Länge der Säule	α_r	α_g
Zweite Kampherlösung .	0,1626	0,8374 Alkohol	1,049	$500^{mm},5$	$+26°,14$	$+38°,66$
Dritte Kampherlösung .	0,4183	0,5187	0,8646	$299^{mm},1$	$+40°,333$	$+59°,5$
Vierte Kampherlösung .	0,1957	0,8043	0,8288	514^{mm}	$+28°,55$	$+42°,84.$

Waren die Lösungen in den genannten vier Fällen in cylindrischen Röhren von gleichem Durchmesser enthalten, so verhielten sich die Gewichtsmengen p' der Kampherlösungen zu der Gewichtsmenge p des Terpentinöls, dessen Circularpolarisation durch jene achromatisirt wurde, wie die Producte aus den Längen der flüssigen Säulen in die Dichten, oder es

war $p' = p \cdot \frac{\varepsilon' \cdot \delta'}{\varepsilon \cdot \delta}$. Wenn nun ε' den Gewichtsantheil Kampher in der Einheit der Lösung bedeutet, so ist $c' = p \cdot \varepsilon' \cdot \frac{\varepsilon' \cdot \delta'}{\varepsilon \cdot \delta}$ die Kamphermenge, welche zur Achromatisirung der Gewichtsmenge p des Terpentinöls erfordert wurde. Die obigen vier Beobachtungsreihen ergaben für c' die Werthe :

$$0{,}4903 \cdot p,\ 0{,}61355 \cdot p,\ 0{,}5078 \cdot p,\ 0{,}5250 \cdot p.$$

Freilich characterisiren diese Werthe nicht das Verhältnifs der Drehkraft des Terpentinöls zu dem wirklichen krystallisirten Kampher, sondern zu demjenigen Kampher, dessen optische Natur durch Wechselwirkung zwischen seinen Molecülen und denjenigen des Lösungsmittels bereits verändert war. Man sieht, wie mit der zunehmenden Menge der Essigsäure das Drehungsvermögen des Kamphers sich stark vermindert, während die Abnahme bei Verdünnung der alkoholischen Lösung eine geringere ist.

Als Biot Kampher unmittelbar in Terpentinöl auflöste, und zwar so, dafs 0,5233 und 0,4510 Gewichtstheile Kampher auf die Gewichtseinheit des Terpentinöls kamen, also die oben berechneten Verhältnisse nahezu erreicht waren, ergaben sich die folgenden Ablenkungen der verschiedenfarbigen Schwingungsebenen :

Gewichtsmenge Kampher in der Einheit der Lösung	0,3435	0,3108
Gewichtsmenge Terpentinöl von der Dichte 0,8618	0,6565	0,6892
Verhältnifs beider	0,5233	0,4510
Dichte der Mischung	0,9029	0,9001
Länge der Röhre	198mm	299mm,5
α_r (Roth)	— 13°,1	— 26°,0
α_g (Gelb)	— 13°,4	— 27°,0
α_{gr} (Grün)	— 12°,2	— 28°,0
α_b (Blau)	+	— 19°,0
α_v (Violett)	+ +	— 12°,0

Man sieht, dafs beide Systeme sehr nahe für Roth und Gelb achromatisirt sind. Die Ablenkung der übrigen Strahlen ist aus der eigenthümlichen Färbung des aufserordentlichen Bildes geschlossen.

Wenn die specifischen Rotationskräfte $(\alpha)'_r$ und $(\alpha)''_r$ des Kamphers und des Terpentinöls, die in der Einheit enthaltenen Gewichtsantheile beider ε' und ε'', die Dichte δ der Mischung und die Länge l der Säule gegeben sind, so läfst sich die Ablenkung des rothen Strahles durch die Mischung nach der Formel:

$$\alpha_r = l \,.\, \delta \left\{\varepsilon' (\alpha)'_r + \varepsilon'' (\alpha)''_r\right\}$$

berechnen. $(\alpha)_r$ fand Biot, wie oben (Seite 165) mitgetheilt wurde, aus den sauern Lösungen $= +42°,54$, aus den alkoholischen Lösungen $= +45°,25$. Er giebt dem ersteren Werthe den Vorzug, und da ferner $(\alpha)''_r = -33°,05$ und

für das erste System $l = 19^{mm},8$; $\delta = 0,9029$; $\varepsilon' = 0,3435$; $\varepsilon'' = 0,6565$
für das zweite System $l = 299^{mm},5$; $\delta = 0,9001$; $\varepsilon' = 0,3108$; $\varepsilon'' = 0,6892$

so ergiebt sich folgende Vergleichung der Rechnung mit der Beobachtung:

	beobachtetes α_r	berechnetes α_r
für das erste System	$-13°,12$	$-12°,66$
für das zweite System	$-25°,95$	$-25°,77$

Die äufserst nahe Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe beweist, dafs eine merkliche Wechselwirkung zwischen den Molecülen des Kamphers und des Terpentinöls nicht stattfindet.

Biot giebt am Schlusse seiner Arbeit noch einen Versuch der vollständigeren Bestimmung der Dispersionsverhältnisse des Terpentinöls und der alkoholischen Lösung des Kamphers. Er bediente sich möglichst homogener Gläser von rother, orangener und grüner Farbe; aufserdem der Uebergangsfarbe für die gelben, und einer zwischen parallelen Flächen eingeschlossenen Schichte einer ammoniakalischen Lösung von

kohlensaurem Kupferoxyd für die violetten Strahlen. Das Terpentinöl wandte er in einer Röhre von 150mm,9 Länge, die Kampherlösung (Antheil an Kampher $\varepsilon = 0{,}2555$; an Alkohol $e = 0{,}7445$) in einer Röhre von 299mm,1 Länge an. Die folgende Tabelle enthält die unmittelbar gefundenen Werthe, ferner die nämlichen Werthe in der Art reducirt, dafs die Ablenkung des rothen Strahles derjenigen durch eine Quarzschichte von 1 Millimeter Dicke gleichkommt.

	Beobachtete Werthe			Reducirte Werthe	
	Terpentinöl	Kampher	Quarz	Terpentinöl	Kampher
α_r	— 40°,15	+ 22°,0	18°,98	— 18°,99	18°,98
α_o		+ 28°,0	21°,39		24°,16
α_g	— 51°,0	+ 33°,0	24°,00	— 24°,11	28°,48
α_{gr}	— 57°,0	+ 39°,0	27°,86	— 26°,95	33°,65
α_b		+ 57°,0	32°,31		49°,19
α_v	— 87°,1	+ 79°,0	40°,88	— 41°,18	67°,31.

Hiernach lassen sich die resultirenden Ablenkungen der Schwingungsebenen einzelner Farbenstrahlen durch beliebige Mischungen von Kampher und Terpentinöl berechnen, welche, unter der Voraussetzung, dafs keine Wechselwirkung zwischen den Molecülen stattfindet, mit den beobachteten Werthen übereinstimmen müssen. Unter mehreren Beispielen, welche Biot von solchen Berechnungen und Vergleichungen giebt, wählen wir nur noch diejenigen heraus, welche sich auf die beiden oben betrachteten Systeme aus reinem Kampher und Terpentinöl beziehen:

	Resultirende Ablenkungen.			
	Erstes System		Zweites System	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
α_r	— 13°,1	— 12°,66	— 26°,0	— 25°,8
α_o		— 10°,45		— 23°,5
α_g	— 13°,4	— 9°,83	— 27°,0	— 23°,8
α_{gr}	— 12°,2	— 10°,61	— 28°,0	— 26°,5
α_b	+	+ 1°,70	— 19°,0	— 11°,7
α_v	+ +	+ 9°,47	— 12°,0	— 5°,0.

Die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung würden sicher geringer ausgefallen seyn, wenn die berechneten Zahlen nicht als Differenzen gefunden wären, in welchen sich im ungünstigen Falle die Beobachtungsfehler in sehr verstärktem Verhältnisse aussprechen.

Zur Photographie.

Die Anwendung des Eiweifses in der Photographie, welche von Niépce herrührt, durfte als entschiedener Fortschritt angesehen werden, insofern die Bilder dadurch an Zärte und Feinheit des Details im Vergleich zu den negativen Bildern auf Papier gewonnen hatten. Lästig blieb aber dabei die lange Zeit der Exposition, welche die Anwendung fast ganz auf die Ausführung von Landschaften und architectonischen Gegenständen beschränkte. Bingham hatte bereits im Jahre 1850 in einer besonderen Brochüre auf die Anwendung des Collodions an der Stelle des Eiweifses aufmerksam gemacht. Er beschreibt nunmehr*) die Methode der Anwendung näher, welche die Vorzüge der zärteren und feineren Eiweifsbilder mit einer Empfindlichkeit gegen das Licht vereinigt, welche diejenige der Daguerre'schen Platten noch übertrifft.

Um das Collodion darzustellen, soll man Schiefsbaumwolle und Aether von vollkommener Reinheit, frei von Schwefelsäure und Salpetersäure anwenden. Die Lösung mufs flüssig genug seyn, um sich leicht über eine ebene Glasplatte verbreiten zu können. Mit dickflüssigem Collodion kann man keine gleichmäfsige Oberfläche darstellen; allzusehr verdünnt bietet die Substanz keine hinlängliche Empfindlichkeit gegen das Licht.

*) Compt. rend. XXXIV, 725.

In ein Glas von 6 Unzen Gehalt bringt man 53 Gran Jodammonium, 2 Gran Fluorkalium und 4 bis 5 Tropfen destillirtes Wasser, welche noch nicht ausreichen dürfen, das Jodammonium völlig zu lösen. Diefs geschieht erst durch das Collodion, womit man nun das Glas füllt. Man schüttelt die Mischung mehrmals und läfst sie dann stehen, bis sie ganz klar und durchsichtig geworden ist. Ihre Farbe ist dann blafsgelb und nur, wenn noch Spuren von Säure im Collodion vorhanden waren, wird die Färbung in Folge der Zersetzung von Jodammonium dunkelroth.

Noch einfacher soll nach Bingham das folgende Verfahren seyn: Man bringt in ein Glas von 6 Unzen Gehalt 12 Gran Jodkalium und 7 bis 8 Gran Jodsilber, fügt einige Tropfen Wasser zu, gerade so viel als hinreicht, das Jodkalium aufzulösen, und füllt dann das Glas mit dem flüssigen Collodion. Nachdem man einigemal geschüttelt hat, läfst man die Mischung 2 oder 3 Tage ruhig stehen; sie wird vollkommen durchsichtig und ist von weifser oder gewöhnlicher von blafsgelber Färbung.

Die Präparation der Platte beschreibt Bingham folgendermafsen: Man befestigt die Glasplatte auf Gutta-Percha, bringt einige Tropfen Ammoniak mit Tripel darauf, reibt mit einem Baumwollenballen in engen Kreisen, wie beim Putzen einer Daguerre'schen Platte, nimmt den Rest des Tripels mit einem zweiten Baumwollenballen weg, bringt abermals solchen mit Alkohol gemischt auf die Platte, putzt wie vorher, nimmt endlich die letzten Spuren von Tripel und die zurückgebliebenen feinen Baumwollenfasern mit reinem Alkohol und einem recht dichten Baumwollenballen weg und putzt nochmals mit einem trocknen Ballen. Die gleichmäfsige Verdichtung der Wasserdämpfe beim Anhauchen giebt zu erkennen, ob die Platte hinlänglich gereinigt ist.

Man gieſst nun das Collodion auf, läſst den Ueberschuſs an einer Ecke der Platte in das Gefäſs zurücklaufen und bringt die streifige Beschaffenheit der Flüssigkeit durch Neigen der Platte in anderem Sinne zur Ausgleichung. Ehe das Collodion Zeit hat zu trocknen, bringt man die Platte, die präparirte Seite zu unterst, in ein Bad von salpetersaurem Silber (40 Gran Silbersalz auf eine Unze destillirten Wassers). Da sich der Aether mit dem Wasser nur allmälig mischt, muſs man die Platte nur eine halbe Minute in dem Bade lassen, indem man dafür sorgt, daſs sie den Boden der Wanne nicht berührt. Sobald man wahrnimmt, daſs die Oberfläche der Platte sich mit einer gleichförmigen weiſslichen Schichte bedeckt, bringt man sie in den Rahmen der dunkeln Kammer. Bingham empfiehlt bis zur Anwendung nicht mehr als 10 Minuten oder höchstens eine Viertelstunde verflieſsen zu lassen. Je eher man dazu schreite, um so besser.

Die Zeit der Lichteinwirkung für ein gutes negatives Bild bei Anwendung eines Voigtländer'schen Objectivs beträgt nur 3 oder 4 Secunden, also nicht halb so viel als bei einer Daguerre'schen Platte.

Um das Bild zu entwickeln, gieſst man auf die Oberfläche der Platte eine Lösung von 2 Theilen Pyrogallussäure und 60 Theilen reiner Essigsäure in 500 Theilen Wasser. Hatte das Licht nicht lange genug eingewirkt, so kann man einige Tropfen salpetersaure Silberlösung zufügen; gewöhnlich ist dieſs jedoch nicht nöthig.

Wenn das Bild nach etwa 2 Minuten vollständig entwickelt ist, fixirt man es mit unterschwefligsaurem Natron, wascht mit Wasser und trocknet über der Lampe oder an der Luft. Die äuſserst zarte Schichte erhärtet und legt sich, ähnlich wie Albumin, fest auf das Glas.

Will man unmittelbar ein positives Bild erhalten, so muſs man die Platte kürzere Zeit dem Licht aussetzen, und übrigens

mit Pyrogallussäure und einigen Tropfen salpetersaurer Silberlösung entwickeln. Bingham sagt, diese Bilder seyen von grofser Schönheit, kräftiger und reiner als die Daguerrotypen und dabei frei von der lästigen Spiegelung dieser letzteren.

Ein etwas abgeändertes Verfahren der Zubereitung von Platten mittelst Collodion, um direct positive Bilder zu erhalten, hat A. Martin*) angegeben. Man soll eine Lösung von 1 Grm. reiner Schiefsbaumwolle auf 120 Grm. Aether und 60 Grm. Alkohol bereiten, dann 1 Grm. salpetersaures Silber zusetzen, welches in 20 Grm. Alkohol gelöst und mittelst Jodammoniums in Jodür umgewandelt ist. — Die Glasplatte wird mit einer dünnen Schichte dieser Lösung überzogen und bevor man sie trocknet in ein Bad von 120 Theilen destillirten Wassers auf 10 Theile salpetersauren Silbers und 6 Theile Salpetersäure eingetaucht und dann auf einige Secunden dem Licht ausgesetzt. Nachdem man sie hierauf in ein Bad von schwefelsaurem Eisenoxydul eingetaucht hat, wird sie sorgfältig abgewaschen. Das bis dahin negative Bild verwandelt sich in ein positives, wenn man die Platte in ein Bad des Doppelcyanürs von Silber und Kalium eintaucht. Es ist alsdann noch zu waschen, mit Dextrin zu überziehen und auf einem Grunde von schwarzem Sammet einzurahmen. Das Cyanürbad besteht aus 1 Liter Wasser auf 25 Grm. Cyankalium und 4 Grm. salpetersaures Silber.

Bouet und Mante**) haben in folgender Weise Lichtbilder auf Platten von künstlichem Elfenbein dargestellt. Die Platte wird zunächst mit sehr feinem Glaspapier abgerieben, um alle Fettigkeit der Oberfläche zu entfernen und die Einsaugung der Flüssigkeit zu befördern. Sodann werden nach einander zwei Bäder angewendet, das erste von 20 Grm.

*) Compt. rend. XXXV, 29; J. pr. Chem. LVII, 249.

**) Institut 1852, 36.

salzsauren Ammoniaks auf 200 Grm. reinen Wassers, das zweite von 40 Grm. salpetersauren Silbers auf 200 Grm. reinen Wassers. Die Operation geschieht im Dunkeln, man läfst abtropfen, trocknen und setzt die Platte dann dem Lichte aus. Nachdem der Ton etwas über die Stärke hinausgegangen ist, welche man beizubehalten wünscht, nimmt man die Platte heraus, wascht, fixirt alsdann in einer Lösung von 20 Grm. unterschwefligsaurem Natron in 100 Grm. Wasser, wascht nochmals, um jede Spur jener Lösung zu entfernen, in reinem Wasser, und läfst dann die Feuchtigkeit an der Luft abdunsten. Ehe die Platte vollkommen trocken geworden ist, prefst man sie zwischen dünne Plättchen von weifsem Holze, um ihr alle Feuchtigkeit zu entziehen, ohne dafs sie dabei ihre ebene Form verliert.

Niépce*) hat einige neuere Beobachtungen aus dem Gebiet der von ihm sogenannten Heliochromie, d. h. der Kunst die natürlichen Farben photographisch wiederzugeben, mitgetheilt, welche indessen wenig neues Licht über diese immer noch sehr unvollständig gelöste Aufgabe verbreiten.

E. Becquerel hatte zuerst gezeigt, dafs man eine Silberplatte durch blofses Eintauchen in Chlorwasser so präpariren könne, dafs sie alle Farben des Sonnenspectrums wiedergiebt, die eine oder die andere Farbe mit gröfserer Lebhaftigkeit, je nach dem Gehalt des Wassers an Chlor. Niépce erhielt Gelb am Besten bei der geringsten Menge Chlor, das Roth und Orange, wenn die Lösung mit Chlor vollständig gesättigt war, oder wenn etwas Kupferchlorid oder Eisenchlorid zugesetzt wurde. Namentlich läfst die erstere dieser Substanzen die Farben lebhaft hervortreten.

Mit den Chloriden von Zink und Zinn und mit Salzsäure, welche, im Verhältnifs zu anderen Chlorverbindungen, der Platte einen besonders hellen Grund lassen, erhält man Roth

*) Compt. rend. XXXIV, 215.

und Orange nur dann gut, wenn man ein gewisses Mischungsverhältnifs nicht überschreitet. Bei gröfserer Menge dieser Salze gehen die Töne in Violett über.

Manche Chlorverbindungen, wie diejenigen des Natriums, Aluminiums, sind für sich zwar ohne Wirkung auf Silberplatten, sie disponiren die Platten aber zu Aufnahme der Farben, wenn man aufserdem noch ein Kupfersalz zusetzt, welches doch an und für sich ebenfalls ohne Wirkung seyn würde.

Niépce nahm gewöhnlich 100 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd auf 400 Grm. Wasser, und wechselte mit den Verhältnissen des Chlors und der Chloride je nach der Farbe, welche er vorzugsweise erhalten wollte. Wenn man alle Farben gleichzeitig erhalten will, so soll man die Mengenverhältnisse anwenden, welche die gelben und grünen Strahlen begünstigen, das Bad wenigstens auf 10° Temperatur und die Platte etwa 5 Minuten eingetaucht halten. Doch fallen die Farben nie so lebhaft aus, als wenn man nur eine herrschende Farbe zu erhalten strebt. Will man Indigo und Violett gut darstellen, so erhält man Gelb fast gar nicht. Eine Mischung von 1 Theil Eisenchlorür auf 4 Theile Kupfersalz in 300 Theilen Wasser giebt alle Farben auf weifsem Grund, aber mit geringer Lebhaftigkeit; eine Mischung von 100 Theilen Chlormagnesium mit 50 Theilen schwefelsaurem Kupferoxyd giebt sämmtliche Farben mit gröfserer Lebhaftigkeit, aber auf dunklem Grunde.

In den Berichten des vorigen Jahres wurde mitgetheilt, welchen Zusammenhang Niépce*) zwischen den Farben gefunden zu haben glaubt, zu deren Aufnahme eine Silberplatte durch gewisse Chlorverbindungen disponirt wird, und der Färbung, welche einer Weingeistflamme durch die nämlichen Salze ertheilt wird. Als einen neuen Beleg für diese

*) Diese Annalen LXXX, 162.

Beziehung führt nun Niépce an, man dafs einer Weingeistflamme alle Farben vom Gelb bis zum violetten Ende des Spectrums nach einander geben könne, wenn man absolutem Alkohol reine Salzsäure, erst in geringer Menge, dann in immer steigendem Verhältnisse zusetze. Die Flamme sei übrigens immer nur lichtschwach und man könne sie etwas verstärken, wenn man anstatt der Salzsäure, Chloräther oder holländische Flüssigkeit anwende, auch die Chlorkohlenstoffe leisten gute Dienste. Roth und Orange konnte Niépce niemals auf die angegebene Weise erhalten.

Unter den Chlormetallen fanden sich nur zwei: das Kupfer- und das Nickelchlorid, welche die Flamme anders färben, als die übrigen Salze der nämlichen Metalle.

In einer anderen Mittheilung bemerkt Niépce*), dafs es besonders schwierig sey, das Dunkelgrün des Baumschlags wiederzugeben. Um diese Farbe zu erhalten, dürfe man die Platte kaum schwach erhitzen, ehe man sie dem Lichte aussetze, während für die Darstellung der übrigen Farben es am Vortheilhaftesten sey, die empfindliche Schichte so stark zu erhitzen, dafs sie sich allein durch die Wärme kirschroth färbe.

Endlich führt Niépce noch die folgende Thatsache an, welche ihm für die weitere Entwickelung der Heliochromie von Wichtigkeit zu seyn scheint.

Wenn man eine Platte nach dem Herausnehmen aus dem Bade nur trocknet, ohne sie so zu erwärmen, dafs die empfindliche Schichte ihre Farbe wechselt, wenn man sie dann, mit einem gemalten Bilde bedeckt, dem Lichte aussetzt, so tritt nur bei längerer Wirkung das Grün, Roth und manchmal auch das Blau hervor. Bei kürzerer Wirkungszeit sieht man von allen Farben gar Nichts. Ueberfährt man aber in diesem

*) Inst. 1852, 359.

Falle die Platte mit einem mit Ammoniak imprägnirten Baumwollenballen, so sieht man nach und nach das ganze Bild mit seinen Farben erscheinen. Dasselbe war nach der Ansicht von Niépce schon vorher in latentem Zustand vorhanden, indem es sich auf der tiefsten, unmittelbar auf dem Metall aufliegenden Schichte des Chlorsilbers formirt hatte. Durch das Reiben mit dem Baumwollenballen werden die äufseren Schichten weggenommen und hierdurch das Bild blofsgelegt.

Ueber Diamagnetismus.

Die Arbeiten welche im Jahre 1852 über Diamagnetismus publicirt worden sind, haben mehr eine theoretische Tendenz, als dafs sie das Gebiet der bekannten Erscheinungen wesentlich erweitert hätten. Vor Allem verdienen die Untersuchungen W. Weber's eine nähere Betrachtung, welche in den Abhandlungen der mathematisch-physischen Classe der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften*) bekannt gemacht wurden, und in welchen der genannte tiefsinnige Forscher die von mehreren Physikern**) beobachtete, von Faraday***) aber bestrittene Polarität der diamagnetischen Körper zur Evidenz gebracht, die Induction diamagnetelectrischer Ströme nachgewiesen, eine Theorie des Diamagnetismus begründet und die Gröfse diamagnetischer Kräfte auf absolutes Mafs zurückgeführt und mit derjenigen magnetischer Kräfte verglichen hat. Aufserdem, dafs die Zweifel, welche

*) Electrodynam. Mafsbestimmungen, insbesondere über Diamagnetismus, Band I der oben angeführten Abhandlungen, S. 483; im Auszug des Verfassers Pogg. Ann. LXXXVII, 145.

**) Diese Annalen, LXVIII, 146.

***) Diese Annalen, LXXVI, 213.

über gewisse diamagnetische Fundamentalphänomene noch bestehen konnten, durch die Arbeit Weber's vollständig beseitigt sind, bietet dieselbe ein allgemeines Interesse noch insofern dar, als ihre Schlufssätze entschieden dahin gehen, dafs die Annahmen geschiedener oder ins Unbestimmte scheidbarer magnetischer Flüssigkeiten in den magnetischen und diamagnetischen Körpern aufzugeben und die Ampère'sche Hypothese der Molecularströme als die zur Erklärung aller bekannten magnetischen Phänomene allein ausreichende fortan rückhaltlos anzunehmen sey.

Um das Vorhandenseyn und die Natur der diamagnetischen Polarität darzuthun, hing Weber zwei gleiche Wismuthcylinder, zusammen im Gewicht von 343,5 Grm., an den beiden Enden eines Querstäbchens so auf, dafs sie in zwei ganz gleichen, vertikal stehenden Kupferspiralen um ihre ganze Länge gleichzeitig auf- oder abwärts bewegt werden konnten. In der halben Höhe der Spiralen war eine Magnetnadel horizontal so aufgehängt, dafs ihr einer Pol genau in die Mitte der Verbindungslinie beider Spiralen traf. Durch einen in einigem Abstand im magnetischen Meridian angebrachten Magnetstab war die Richtkraft der Nadel aufserordentlich klein gemacht. Die Spiralen, welche einander entgegengesetzt gewunden waren, hätten bei der beschriebenen Anordnung für sich gar keine Wirkung auf die Nadel äufsern sollen; ein kleiner Rest von Wirkung wurde durch eine in mäfsiger Entfernung aufgestellte Hülfsspirale compensirt. Die unteren Enden der Wismuthcylinder, welche beim Beginn des von 6 Grove'schen Bechern ausgehenden Stromes in gleicher Höhe mit der Nadel schwebten, nahmen entgegengesetzte Polarität an und trieben mit vereinter Wirkung die Nadel aus der Gleichgewichtslage; wurden die Cylinder alsdann gesenkt, dafs ihre oberen Enden mit der Nadel in gleiche Höhe kamen, so war die Wirkung die entgegengesetzte, und durch gehöriges Abmessen des Zeit-

punktes, in welchem man wechselte, konnte man eine Summirung der Wirkungen zu einem gröfseren Ausschlag erzielen. Die Nadel trug einen Spiegel und wurde nach der Gaufs'schen Methode mit Fernrohr nebst Scale beobachtet; auch war eine Dämpfung an der Nadel angebracht, mittelst welcher die Schwingungsbögen im Verhältnifs von 3 : 2 vermindert werden konnten. Da die Wismuthcylinder bei dem Auf- und Abbewegen ganz in der Spirale eingeschlossen blieben, so konnte ihr Diamagnetismus keine Veränderungen der Stärke erleiden, und von in der ganzen Masse circulirenden Inductionsströmen, welchen Faraday bekanntlich die polare Wirkung des Wismuths zuschreiben wollte, war daher Nichts zu besorgen.

Im Mittel aus mehreren, von verschiedenen Beobachtern angestellten Versuchsreihen ergab sich die Ablenkung der Nadel durch den Diamagnetismus der Wismuthstäbe $\varepsilon = -5{,}17$ Scalentheile.

Ein Eisenstäbchen, von gleicher Länge mit den Wismuthcylindern, aber 59200mal leichter als diese letzteren zusammen (es wog nur 5,8 Milligramme), gab dagegen eine Ablenkung $\varepsilon' = +128{,}4$ Scalentheile, so dafs auf gleiche Massen reducirt der Magnetismus des Eisens unter den gegebenen Verhältnissen 1470000mal stärker war, als der Diamagnetismus des Wismuths.

Es stellen diese Versuche unwiderleglich fest, dafs das Wismuth unter dem Einflufs des electrischen Stromes eine dauernde (nicht blofs auf einem Inductionsstofse beruhende) Polarität annimmt, und zwar stets die entgegengesetzte von derjenigen, welche das Eisen unter den nämlichen Umständen annehmen würde *).

*) Um den beschriebenen Fundamentalversuch auch Solchen zugänglich zu machen, welchen nur geringere Hülfsmittel zu Gebote stehen,

Die zweite fundamentale Thatsache, welche Weber mit verhältnifsmäfsig geringem Aufwande an Apparaten aufser Zweifel gestellt hat, betrifft die Induction electrischer Ströme durch das diamagnetisirte Wismuth. Letzteres bewegte sich in einer Inductionsspirale aus einem 1 Millimeter dicken, mit Seide übersponnenen Kupferdrahte in 3 Lagen, jede von 294 Umwindungen gebildet. Die Länge der Spirale betrug 383 Millim., der innere Durchmesser 19, der äufsere 23 Millimeter; sie war zur besseren Isolirung mit dünnem Gutta-Percha umwickelt und unmittelbar von der Spirale des Electrodiamagnets umgeben, in welcher ein von 8 Bunsen'schen Bechern ausgehender Strom circulirte. Damit dieser Strom auf die Inductionsspirale keine unmittelbare Wirkung äufsern, der Wismuthcylinder dagegen inducirend wirken konnte, war die innere Spirale der Länge nach in zwei ganz symmetrische Hälften zerfällt, in welchen der Draht zwar symmetrisch, aber entgegengesetzt gewunden war. Der Draht der Inductionsspirale ging zu einem Commutator, welcher von der nämlichen Curbel, die zur Hin- und Herbewegung des Wismuthcylinders diente, bei jeder Umkehr dieses letzteren gewechselt wurde, so dafs der Inductionsstrom in stets gleicher Richtung fortging. Er wirkte mittelst eines sehr kräftigen Multiplicators auf eine nur 30 Millimeter lange Nadel von äufserst geringer Richtkraft, welche den Hauptbestandtheil eines kleinen Magnetometers von Gaufs'scher Einrichtung ausmachte. Derselbe war übrigens weit genug von dem Inductionsapparat entfernt, damit der gebrauchte galvanische Strom nicht unmittelbar darauf wirken konnte. —

---

hat Weber den Apparat so abgeändert, dafs man mit Einer Spirale ausreicht, ohne an Wirkung zu verlieren. Die Nadel, deren Ablenkung beobachtet wird, ist hufeisenförmig gebogen, so dafs der Wismuthcylinder in der Spirale sich zwischen beiden Polen auf- und abbewegt.

Ein Hülfscommutator diente dazu, die ablenkende Wirkung im Multiplicator beliebig nach der anderen Seite zu wenden.

Weber bemerkt, dafs man, um Täuschungen zu verhüten, die Induction mehr durch rasche Drehung des Rades, welches die Bewegungen des Wismuthcylinders vermittelt, als durch Vergröfserung der Bahn dieses Cylinders verstärken müsse, da eine zu grofse Annäherung an die Enden der Spirale den Diamagnetismus ändern und in der Masse inducirte Ströme hervorrufen müsse. Endlich müsse man die bei der Drehung des Rades durch Reibung entstehenden thermomagnetischen Ströme in Anschlag bringen, indem man vor und nach den Hauptversuchen das Rad ohne den Wismuthcylinder rotiren lasse und die Wirkung bemerke.

Der angewendete Wismuthstab wog 339300 Milligramm und seine inducirende Wirkung wurde, unter Einflufs des nämlichen Stroms, mit derjenigen eines Eisenstabes von 790,9 Milligrammen Gewicht verglichen. Die letztere war erheblich gröfser, so dafs es genügte, den Eisenstab nur jedesmal dann zu schieben, wenn die Magnetometernadel durch die Ruhelage ging; während der Wismuthstab in einer nur 58,2 Millimeter langen Bahn in jeder Secunde 10,6 mal hin- und hergeschoben wurde.

Im Mittel aus allen Beobachtungen, welche auch hier wieder in mehreren Reihen von verschiedenen Beobachtern angestellt wurden, ergab sich ein Grenzwerth der Ausweichung bei gleicher Vertheilung der Inductionsstöfse auf die ganze Schwingungsdauer der Nadel. Um dieses Resultat mit dem bei Anwendung des Eisens erhaltenen vergleichbar zu machen, berechnet Weber den Grenzwerth der Ausweichung für die Annahme, dafs die ganze Kraft der Inductionsstöfse auch des Wismuthcylinders auf den Augenblick concentrirt gewesen wären, in welchem die Nadel ihre

Ruhelage passirte. Es ergab sich + 16,956 Skalentheile; für das Eisen dagegen — 83,49.

Die Intensität der vom Wismuth- und Eisenstabe inducirten Ströme verhält sich diesen Grenzwerthen direct proportional, und umgekehrt wie die Zahl der Inductionsstöfse während einer Schwingung. Das Wismuth gab 10,68 Stöfse in einer Secunde und die Schwingungsdauer der Nadel war durch Compensation des Erdmagnetismus auf 20,437 Secunden gebracht worden. Somit ergiebt sich ein Verhältnifs der Stofszahl beim Wismuth und Eisen, wie 216,2 : 1. Die von beiden Metallstäben inducirten Ströme verhalten sich daher bezüglich ihrer Intensität, wie 16,956 : 83,49 . 216,2 = 1 : 1064,5, und wenn man auf gleiche Gewichte reducirt, wie 1 : 456700.

Als Weber den zu den Inductionsversuchen gebrauchten Wismuthstab halbirte und die beiden Theile unter gleichen Umständen anwandte, wie die bei den electrodiamagnetischen Versuchen gebrauchten, ergab sich, dafs diese letzteren eine im Verhältnifs von 1266 : 1000 stärkere Wirkung hatten. Die Inductionsversuche würden daher bei gleicher diamagnetischer Qualität des Wismuths ein Verhältnifs der diamagnetischen zur magnetischen Wirkung, wie 1 : 360740 ergeben haben. Nun war aber die electromagnetische Scheidungskraft des Inductionsapparates 4,8 mal gröfser, als die des electrodiamagnetischen Mefsapparates, ein Unterschied, welcher nur dem Wismuth, nicht aber dem Eisenstab zu Gute kam, da dieser schon durch die schwächere Scheidungskraft dem Maximum des Magnetismus nahe gebracht war. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes wird das obige Verhältnifs wie 1 : 4,8 . 360740 = 1 : 1731560, es unterscheidet sich daher von dem aus den electrodiamagnetischen Versuchen abgeleiteten Verhältnifs 1 : 1·470·000 nur um 17 bis 18 Procent. Weber hat gezeigt, dafs durch eine noch genauere Ermittelung des unter beiden Umständen entwickelten

Eisenmagnetismus das letztere Verhältnifs gleich 1 : 1·593·000 gefunden wird, wodurch der Unterschied der in den beiden Versuchsarten gewonnenen Resultate auf etwa 8 Procent herabsinkt.

Dafs Faraday in seinen bereits oben citirten Versuchen *) eine Bestätigung der molecularen diamagnetischen Polarität nicht zu finden vermochte, glaubt Weber aus der nicht hinreichenden Empfindlichkeit der von jenem Forscher angewendeten Mefswerkzeuge erklären zu müssen, indem er bemerkt, dafs auch er ohne die nach Gaufs'schen Vorschriften eingerichteten Magnetometer und Galvanometer ein entscheidendes Resultat nicht hätte gewinnen können. — Eine von Feilitzsch **) neuerdings aufgestellte Theorie des Diamagnetismus, wonach die Theilchen des Wismuths in gleichem Sinne, wie diejenigen des Eisens, aber mit von der Mitte des Stabes nach den Enden hin *zunehmender* Stärke inducirt werden sollten, wird von Weber besprochen. Er bemerkt, dafs die Annahme von Feilitzsch, der an den Endflächen nothwendig übrig bleibende gleichartige Magnetismus werde von dem zwischen der Mitte und dem Ende frei wirkenden entgegengesetzten Magnetismus bezüglich seiner Wirkung in die Ferne überwogen, unstatthaft sey. Der scheinbar bestätigende Versuch, bei welchem ein in eine electrische Spirale eingeschobener Wismuthstab die Nadel in gleichem Sinne ablenkte, wie das Eisen, erhält von Weber eine ganz abweichende Auslegung. Feilitzsch hatte die Wirkung der Spirale für sich auf die Magnetnadel durch einen andrerseits aufgestellten Magnetstab compensirt und die Schwankung der Nadel, welche Feilitzsch als directe Wirkung des Wismuths ansah, war nach Weber's Ansicht durch den abkühlenden

*) Diese Annalen LXXVI, 213.

**) Pogg. Ann. LXXXII, 90; Phil. Mag. [4] I, 46.

Einfluſs des Wismuthstabes auf die erwärmte Spirale veranlafst, in Folge dessen eine Stromesschwankung eintreten mufste.

Indem Weber nun auf eine Erörterung der inneren Ursachen magnetischer und diamagnetischer Erscheinungen eingeht, classificirt er dieselben in folgender Weise : 1) die innere Ursache solcher Wirkungen kann in der Existenz zweier *magnetischer* Fluida, welche *unabhängig von ihrem ponderablen Träger beweglich* sind, begründet seyn; 2) sie kann in der Existenz zweier *magnetischer* Fluida enthalten seyn, welche nur *mit den Moleculen ihres ponderablen Trägers beweglich* sind (drehbare Molecularmagnete); 3) sie kann durch die Existenz *beharrlicher, von den zwei electrischen Flüssigkeiten gebildeter Molecularströme* gegeben seyn, welche *mit den Moleculen* drehbar sind; 4) sie kann in der Existenz zweier *beweglicher electrischer Flüssigkeiten* enthalten seyn, welche in Molecularströmung versetzt werden können.

Die beiden ersten Hypothesen, bei welchen besondere magnetische Flüssigkeiten angenommen werden, erklärten nun zwar alle seither an beharrlichen und inducirten Eisenmagneten wahrgenommenen Erscheinungen eben so gut, als die letzteren Hypothesen, welche den Magnetismus von der electrischen Strömung ableiten, ähnlich wie die Brechung und Zurückwerfung des Lichtes gleich gut nach der Emissions- und Undulationstheorie erklärt werden konnten. Den diamagnetischen Erscheinungen aber legt Weber bezüglich der Theorieen des Magnetismus die nämliche Entscheidungskraft bei, wie den Interferenzerscheinungen in Beziehung der beiden Lichttheorieen. Nur aus der Annahme von Molecularströmen, welche durch die von Aufsen wirkende magnetische Scheidungskraft in *nicht drehbaren* Moleculen entwickelt werden, läfst sich die dem Eisen entgegengesetzte Polarität des Wismuths erklären. Wenn man annimmt, dafs im Eisen die

electrischen Flüssigkeiten um die Molecule in Bahnen kreisen, in welchen sich ihrer Bewegung kein Hindernifs entgegenstellt, so dafs dauernde Molecularströme im unmagnetischen Eisen verworren durcheinander liegen, so besteht die Magnetisirung durch eine Spirale in einer Richtung jener Kreisströme der Eisenmolecule, und es ist bekannt, dafs Kreisströme sich gegenseitig so zu richten streben, dafs ihre Bahn in gleichem Sinn durchlaufen wird, daher die Spirale und der Eisenkern auch ihre magnetischen Pole in gleichem Sinne richten. Anders fällt das Resultat aus, wenn man annimmt, dafs die Spirale in einer Metallmasse, z. B. in einem Wismuthstab, durch ihre Annäherung an denselben, während sie vom electrischen Strome durchflossen ist, oder durch den Beginn oder das Wachsthum des Stromes, während die Spirale den Stab umschliefst, Molecularströme *inducirt*, *ohne diese*, nachdem sie einmal entstanden sind und wegen Abwesenheit aller Widerstände unverändert fortdauern, *richten* zu können. Ein Kreisstrom inducirt bekanntlich bei seinem Entstehen in einem benachbarten parallel gerichteten kreisförmigen Leiter einen entgegengesetzt laufenden Strom. Somit ergiebt sich unter dieser Annahme die entgegengesetzte Polarität des Wismuths, welche aus keiner der vorher genannten Hypothesen abzuleiten ist.

Bei dem Eisen führt die Molecularkraft, sobald die von Aufsen einwirkende Scheidungskraft eines Magneten oder einer Spirale wegfällt, die Molecule in ihre frühere, bezüglich der magnetischen Axe verworrene Lage zurück; der entwickelte Magnetismus konnte nur unter dem fortdauernden Einflufs der Scheidungskraft bestehend gedacht werden. Anders ist das Verhältnifs nach der Weber'schen Hypothese bei dem Wismuth und überhaupt den diamagnetisch polaren Körpern. Die in diesen Körpern vorhandenen Molecularströme sind als der Integralwerth der Inductionen aller

Scheidungskräfte anzusehen, welche bis zum Augenblick der Beobachtung auf die in jenen Körpern enthaltenen electrischen Fluida gewirkt haben. Wäre es möglich, einen Wismuthstab, welcher unter dem Einflufs einer Spirale diamagnetisch polar geworden, dieser Spirale zu entrücken, ohne dadurch eine der vorherigen entgegengesetzte Inductionskraft zur Wirksamkeit zu bringen, so würde der Wismuthstab eine dauernde Polarität besitzen.

Einen andern, mit der hier mitgetheilten Hypothese in unmittelbarer Verbindung stehenden, interessanten Unterschied zwischen magnetischen und diamagnetischen Substanzen findet Weber in der verschiedenartigen, gegenseitig inducirenden Einwirkung der Molecule oder vielmehr der sie umkreisenden Ströme. Befinden sich zwei Eisentheilchen in einer zur Richtung der auf sie wirkenden magnetischen Scheidungskraft X parallelen Geraden, und ist m das Moment, welches die Scheidungskraft in jedem der beiden Theilchen einzeln hervorbringen würde, so ist bei dem Abstande r beider Molecule ihre gegenseitige Einwirkung durch $\frac{2m}{r^3}$ ausgedrückt und somit die vollständige Scheidungskraft durch $X + \frac{2m}{r^3}$, welche dann ein gröfseres Moment $\left(1 + \frac{2m}{X \cdot r^3}\right) m$ hervorbringt. Zwei Wismuththeilchen, welche einzeln unter dem Einflufs der Scheidungskraft X das Moment $-\mu$ annehmen würden, wirken noch mit der Kraft $-\frac{2\mu}{r^3}$ aufeinander, so dafs die Scheidungskraft $X - \frac{2\mu}{r^3}$ das geringere Moment : $-\left(1 - \frac{2\mu}{X r^3}\right)\mu$ erzeugt. Will man diesen Unterschied nach seiner physikalischen Ursache bezeichnen, so wird man

sagen, dafs die gerichteten Molecularströme die Richtkraft, welche von Aufsen wirkt, unterstützen, während bei dem Wismuth die entstehenden Inductionsmolecularströme sich gegenseitig schwächen, sofern sie während ihres Anwachsens entgegengesetzte Ströme zu induciren streben.

Gerade zu dem umgekehrten Resultate gelangt man, wenn man solche Eisen- und Wismuththeilchen betrachtet, welche in einer zur Richtung der äufseren Scheidungskraft rechtwinkligen Geraden liegen. Es ergiebt sich der *geschwächte Magnetismus* des Eisentheilchens $= + \left(1 - \frac{m}{X r^3}\right) m$, der *verstärkte Diamagnetismus* des Wismuththeilchens $= - \left(1 + \frac{\mu}{X r^3}\right) \mu$. Die zunächst liegenden Elemente oder Bogenstücke zweier in einer Ebene in gleichem Sinne umlaufender Kreisströme werden in entgegengesetzter Richtung durchflossen, stofsen sich ab und wirken somit durch ihren gegenseitigen Einflufs der äufseren Richtkraft entgegen. Bei der Induction in den nicht drehbaren Wismuthmoleculen dagegen wirkt der nämliche Umstand günstig auf die Entwicklung der gleichgerichteten Molecularströme. Weber zieht aus diesen Betrachtungen den Schlufs, dafs eine gegebene Scheidungskraft den stärksten Magnetismus in einer gegebenen Masse Eisen dann hervorrufe, wenn diese in die Form eines langen dünnen Stabes oder (wie man sich mit Rücksicht auf die mathematische Behandlung dieses Gegenstandes nach Neumann lieber ausdrückt) eines langgestreckten Ellipsoïds gebracht werde, dessen grofse Axe der Richtung der Scheidungskraft parallel sey; während man eine Wismuthmasse, um ihr den stärksten Diamagnetismus zu ertheilen, in möglichst dünne Plattenform, oder in die Form eines möglichst abgeplatteten Ellipsoïds bringen müsse, dessen kleine Axe der Richtung der Scheidungskraft parallel sey.

Neumann*) hat für das magnetische Moment eines Rotationsellipsoïds, dessen Hauptaxe der Richtung der Scheidungskraft X parallel ist, den Ausdruck $M = \frac{K v X}{1 + 4\pi K S}$ gefunden. worin v das Volum des Ellipsoïds, S eine von dem Verhältnifs der Axen abhängige Gröfse, K endlich eine von der Natur des Eisens abhängige Constante bedeutet. Für ein unendlich gestrecktes Ellipsoïd ist $S = 0$, also $M = K v X$, also für $v = 1$ und $X = 1$, $M = K$. Die magnetische Constante K läfst sich sonach definiren als der Grenzwerth, welchem sich das magnetische Moment der Volumeinheit unter dem Einflufs der Einheit der magnetischen Scheidungskraft um so mehr nähert, ein je gestreckteres Ellipsoïd aus der Volumeneinheit gebildet wird. Das Zeichen von K ist bei magnetischer Substanz demjenigen der Scheidungskraft gleich. — Für ein zu einer unendlich dünnen Kreisscheibe abgeplattetes Ellipsoïd ist $S = 1$, folglich das magnetische Moment $M = \frac{K v X}{1 + 4\pi K}$. Für diamagnetische Körper, deren Polarität derjenigen der wirkenden Scheidungskraft entgegengerichtet ist, wird man, wenn die Formeln auf diesen Fall anwendbar bleiben sollen, K negativ nehmen müssen, bei Anwendung einer positiven Scheidungskraft. Das diamagnetische Moment eines Wismuthellipsoïds von dem Volum v ist demnach $M' = -\frac{K v X}{1 - 4\pi K S}$, also für ein unendlich gestrecktes Ellipsoïd $M' = -K v X$; für ein unendlich abgeplattetes Ellipsoïd $M' = -\frac{K v X}{1 - 4\pi K}$; bei dem Wismuth giebt also die letztere Form ein gröfseres Moment, bei dem Eisen findet das Umgekehrte statt.

---

*) Crelle's Journal für reine und angewandte Mathematik, Bd. XXXVII.

Da nun bei den diamagnetischen Körpern — K einen *sehr kleinen* Werth, selbst bei dem am Stärksten diamagnetischen Wismuth hat, so ergiebt sich, dafs der Diamagnetismus immer sehr nahe dem Volumen und der Scheidungskraft proportional, von der Form also beinahe unabhängig ist.

Ob die Magnetisirung des Eisens auf einer Ausscheidung magnetischer Fluida, oder in der That nur in einer Richtung bereits vorhandener und übrigens constanter Molecularströme durch die äufsere und innere Scheidungskraft beruhe, läfst sich nach Weber durch die Untersuchung entscheiden, ob bei der Magnetisirung des Eisens zwischen Scheidungskraft und Magnetismus ein unter allen Umständen proportionales Verhältnifs bestehe, oder ob bei stets wachsender Scheidungskraft der Magnetismus sich nur einer bestimmten Grenze nähere, dieselbe aber niemals überschreiten könne. Letzteres müsse eintreten, wenn der zweiten Hypothese zu Folge alle Molecularströme gerichtet seyen, wogegen, selbst unter der Annahme einer begrenzten Menge scheidbaren magnetischen Fluidums, die Proportionalität wenigstens bis zur Ausscheidung des letzten Restes dieser Flüssigkeit fortbestehen müsse.

Wie Müller gezeigt hat und Weber durch eigene sehr genaue Versuche bestätigt, nähert sich aber bei wachsender Scheidungskraft der Eisenmagnetismus in der That einer Grenze *), und Weber schliefst hieraus, dafs die Hypothese

*) Weber kommt in seinen Betrachtungen auch auf die Versuche von Buff und Zamminer zurück, welche eine Abweichung von der Proportionalität zwischen Scheidungskraft und Eisenmagnetismus nicht ergeben hatten. Mit einer Untersuchung über die vortheilhafteste Anordnung der Windungen an Electromagneten für Wirkungen in die Nähe beschäftigt, hatten die Genannten nach Müller's erster Publication ein besonderes Interesse, sich über das Stattfinden jener Proportionalität an den von ihnen angewendeten Eisenstäben zu vergewissern. Da sie bei dieser Gelegenheit den bedeutenden Einfluſs erkannten, welchen der nach Unterbrechung

drehbarer Molecularströme für den inducirten Eisenmagnetismus unbedingt angenommen werden müsse. Weber hat seine bezüglichen Versuche mit einem Eisenstabe von nur 3,6 Millimeter Dicke, bei 100,2 Millimeter Länge und 8190 Milligrammen Masse, angestellt. Die angewendete Spirale war nicht weiter, als zum Hineinlegen des dünnen Stabes erforderlich war und übertraf den Stab so bedeutend an Länge, dafs man jeden Punkt desselben als von gleicher Scheidungskraft in Anspruch genommen betrachten konnte. Das Ende des Drahts war noch in zwei viel weiteren Kreisen und zwar in entgegengesetztem Sinne der Spirale um dieselbe gewunden, so, dafs die Wirkung dieser beiden weiteren Windungen auf das entfernte Magnetometer diejenige der ganzen Spirale compensirte und die Wirkung des Eisenmagnetismus allein übrig blieb. In den folgenden beiden Versuchsreihen ist die Scheidungskraft X auf absolutes Mafs reducirt. Der Eisenmagnetismus m gilt ebenfalls für absolutes Mafs und die Einheit der Masse.

Nr.	X	m	Nr.	X	m
1	658,9	911,1	8	3186,0	1787,7
2	1381,5	1424,0	9	2645,6	1707,9
3	1792,0	1547,9	10	2232,1	1654,0
4	2151,0	1627,3	11	1918,7	1584,1
5	2432,8	1680,7	12	1551,2	1488,9
6	2757,0	1722,7	13	1133,1	1327,9
7	3090,6	1767,3	14	670,3	952,0

---

des Stroms noch bleibende Rest von Magnetismus, insbesondere bei der Messung sehr kleiner magnetischer Kräfte, auf die Resultate äufsern kann, so glaubten sie um so weniger Anstand nehmen zu dürfen, diese Beobachtungen bekannt zu machen, als die zuerst von Müller publicirten Versuchsreihen keineswegs das Vertrauen einflöfsten, welches bei Begründung eines neuen Naturgesetzes erfordert wird. Niemand wird es einfallen können, nach den späteren genaueren Messungen Müller's, sowie nach der ausgezeichneten Arbeit, über welche oben berichtet wird, die Proportionalität zwischen Scheidungskraft und Magnetismus für sehr dünne Stäbe ferner zu behaupten.

Müller hatte seine Resultate in eine Formel zusammengefafst, welche, für Stäbe von der Dicke d und der Länge l verallgemeinert, zwischen der Scheidungskraft X und dem entwickelten magnetischen Momente des Eisenstabes, beide nach absolutem Mafse gemessen, die folgende Beziehung aufstellt :

$$X = 14{,}498\, d^{\frac{4}{3}} \cdot \operatorname{tang} \frac{M}{17{,}76\, d^2 l}$$

und es giebt diese Formel in der That eine Annäherung an die Wahrheit. Den Ausdruck, welchen Weber an die Stelle setzt, hat derselbe aus theoretischen Betrachtungen auf folgende Weise entwickelt. Ein Eisenmolecul nimmt unter dem Einflufs der Scheidungskraft eine mittlere Richtung zwischen derjenigen der Molecularkraft D und der Richtung der Scheidungskraft X an. Der Winkel, unter welchem beide Kräfte auf das Molecul wirken, sey μ, der Winkel der Gleichgewichtslage des Moleculs mit der Directionskraft D sey ϱ, so hat man zur Bestimmung der Gleichgewichtslage die Gleichung $X \sin\mu \cos\varrho = (D + X\cos\mu)\sin\varrho$, woraus $\operatorname{tg}\varrho = \frac{X\sin\mu}{D + X\cos\mu}$.

Vor der Ablenkung war die Composante des magnetischen Momentes m des Moleculs nach der Richtung der Scheidungskraft : $m\cos\mu$, nach der Ablenkung ist sie $= m\cos(\mu - \varrho)$, und wenn man für ϱ den obigen Ausdruck substituirt, wird der Unterschied beider Werthe :

$$X = m\left\{\frac{X + D\cos\mu}{\sqrt{(X^2 + D^2 + 2XD\cos\mu)}} - \cos\mu\right\}$$

Für ein System von Moleculen kann man die Zahl derjenigen, welche mit der Richtung der Scheidungskraft den Winkel μ bilden, $\sin\mu$ proportional setzen und indem man das Product $X\sin\mu$ nach μ zwischen den Grenzen π und 0 integrirt, mit der Anzahl n der Molecule multiplicirt und mit 2, als dem Integral von $\sin\mu$ zwischen den Grenzen π und 0,

dividirt, erhält man das Moment y, welches aus der Drehung aller Molecule des Systems durch die Kraft X resultirt, nämlich

$$y = n\,m\,\frac{X}{\sqrt{(X^2+D^2)}}\cdot\frac{6\,X^4+7\,X^2\,D^2+4\,D^4}{6\,(X^4+X^2\,D^2+D^4)}$$

und es tritt diese Relation an die Stelle der von Müller gegebenen. Wenn n, bemerkt Weber, die Zahl der Molecule in der Volumeinheit bedeutet, so tritt $\frac{y}{X}$ in der Drehungstheorie an die Stelle der für die Scheidungstheorie von Neumann angenommenen Constanten K, und es drücken daher die Werthe

$$m' = \frac{y}{1+4\,\pi\,S\,.\,\frac{y}{X}} \text{ und } m'' = \frac{y}{1+4\,\pi\,S\,\varrho\,\frac{y}{X}}$$

nach S. 191 den auf die Volumeinheit oder auf die Masseneinheit reducirten Magnetismus des Eisens aus, wenn ϱ die Dichte des Eisens bezeichnet. Mit den Constanten $\varrho = 7{,}78$; $n\,m = 2324{,}68$ und $D = 276{,}39$, und indem er für das angewendete Eisenstäbchen eine ihr möglichst nahe kommende ellipsoïdische Form substituirte, wonach sich $S = \frac{1}{249}$ ergab, berechnete Weber seine oben mitgetheilten Versuche und fand eine befriedigende Uebereinstimmung mit der Beobachtung.

Während nach der Müller'schen Formel der Eisenmagnetismus, welcher bei den oben beschriebenen Versuchen über Electrodiamagnetismus und über diamagnetelectrische Ströme, in den angewendeten Eisenstäbchen entwickelt wurde, sich gleich ergab, berechnet Weber nach seiner Formel das Moment des Eisenmagnetismus nach absolutem Maſse: im ersten Falle bei einer Scheidungskraft $X = 629{,}9$; $m = 2134$; im zweiten Falle bei einer Scheidungskraft $X = 3012$; $m = 2305{,}4$;

den in diesen Fällen entwickelten Diamagnetismus des Wismuths dagegen :

$$\frac{1}{1{\cdot}470{\cdot}000} \cdot 2134 = \frac{1}{689} \text{ und } \frac{1}{360740} \cdot 2305{,}4 = \frac{1}{156{,}5}$$

so dafs durch die Einheit der Scheidungskraft in der Masseneinheit des Wismuths die folgenden diamagnetischen Kräfte entwickelt worden waren :

$$\frac{1}{629{,}9} \cdot \frac{1}{689} = \frac{1}{434000} \text{ und } \frac{1}{3012} \cdot \frac{1}{156{,}5} = \frac{1}{471300}$$

im Mittel aus beiden Werthen erhält man $\frac{1}{452000}$, und da der Grenzwerth des durch die Einheit der Kraft in der Masseneinheit des Eisens hervorgebrachten Magnetismus, nach demselben absoluten Mafse ausgedrückt, gleich 5,6074 sich ergiebt, so ist dieser 2·540·000 mal gröfser, als der unter gleichen Umständen entwickelte Diamagnetismus. Dieses Resultat gilt für kleine Scheidungskräfte und dünne Eisenstäbe. Je gröfser die Scheidungskraft und je dicker die Eisenstäbe werden, desto mehr wächst der Diamagnetismus im Vergleich zum Magnetismus des Eisens. Der gröfste Werth, welchen er in den oben beschriebenen Versuchen annahm, war der 360740te Theil des Eisenmagnetismus.

Feilitzsch*) hat seine schon oben erwähnte Theorie des Diamagnetismus zu berichtigen und zu vervollständigen gesucht. Von der Ampère'schen Hypothese kreisförmiger Molecularströme ausgehend, sucht er die Ursache des Unterschieds im magnetischen Verhalten der Körper in dem ungleichen Verhältnifs der gegenseitigen Molecularinduction zu der äufsern magnetischen Scheidungskraft. *Eisenmagnetismus* ist nach ihm vorhanden, wenn die kleinsten Theilchen der Substanz so nahe aneinanderliegen und anderweit so beschaffen

*) Pogg. Ann. LXXXVII, 206 und 427.

sind, dafs die Molecularinduction überwiegt gegen die Wirkung der äufsern Induction; *Diamagnetismus*, wenn vermöge der gröfseren Entfernung der Theilchen voneinander die Molecularinduction mehr gegen die äufsere Scheidungskraft zurücktritt; *Sauerstoffmagnetismus*, wenn vermöge grofser Entfernung der Theilchen und anderweiter Beschaffenheit der Materie die Molecularinduction völlig verschwindet.

Eine Bestätigung seiner Ansicht findet Feilitzsch in einem gewissen Zusammenhang zwischen dem magnetischen oder diamagnetischen Verhalten der Elemente und ihrer relativen Atomzahl. Wenn s das Gewicht der Volumeinheit, a das Atomgewicht einer Substanz bedeutet, so drückt der Quotient $n = \frac{s}{a}$ die relative Anzahl der in der Raumeinheit enthaltenen Atome aus. Freilich hat man damit noch keine Kenntnifs von der Gröfse der Atomabstände, da man die Gröfse der Atome selbst nicht kennt. Indessen ist Feilitzsch der Ansicht, dafs die folgende Beziehung zwischen n und dem magnetischen Character immerhin als eine Bestätigung seiner theoretischen Ansichten gelten könne:

Magnetische Elemente:

	n		n
Nickel	3242	Kobalt	3205
Mangan	3220	Eisen	3203

Zweifelhaft magnetische oder diamagnetische Elemente:

Platin	2420	Zink	2386
Titan	2394	Chrom	2333
Palladium	2392	Iridium	2096
Rhodium	2388		

Diamagnetische Elemente:

Wolfram	2034	Quecksilber	1485
Molybdän	1991	Schwefel	1388
Cadmium	1719	Zinn	1373

	n		n
Blei	1218	Barium	652
Selen	1196.	Phosphor	619
Osmium	1116	Antimon	576
Silber	1071	Natrium	466
Gold	1068	Uran	461
Wismuth	1024	Jod	437
Strontium	1010	Brom	422
Arsenik	880	Kalium	245

Gasförmige Elemente :

Wasserstoff	1	Chlor	1
Jod	1	Stickstoff	1
Brom	1		

Ausnahmen :

Kohlenstoff		Kupfer	3046
a. Diamant	6481	Sauerstoff	2
b. Eisenkohle	2913		

Man sieht, dafs aufser den von Feilitzsch selbst hervorgehobenen Ausnahmen, noch viele andere Abweichungen der magnetischen Reihe von der nach den Atomzahlen geordneten vorkommen. Was das Eisen betrifft, so tritt dieses, wie Feilitzsch bemerkt, an die Spitze, wenn man die von Muncke für die gegossenen Metalle angegebenen specifischen Gewichte benutzt, indem dann für

Nickel $n = 3108$
Kobalt $n = 2932$
Mangan $n = 2818$;

das Wismuth aber, welches am Ende der diamagnetischen Reihe stehen sollte, tritt den Atomzahlen zufolge in der Mitte auf.

Die theoretischen Entwickelungen, mittelst welcher Feilitzsch die diamagnetischen Wirkungen, immer unter Annahme einer mit dem Eisen gleich gerichteten molecularen

Induction, zu erklären sucht, gehen von der Betrachtung der Wirkung einer Querschnittsfläche, in welcher viele Molecularströme umlaufen, auf einen benachbarten Magnetpol, aus. Feilitzsch erläutert, wie man einen solchen Querschnitt ersetzen könne durch zwei rechtwinklig gekreuzte Drahtgitter, welche aus einem vom electrischen Strome in abwechselnd entgegengesetzter Richtung durchflossenen Leitungsdraht gebildet sind. Er weist durch Rechnung und Versuche nach, wie die Wirkung aus einer anziehenden in eine abstofsende übergehe, wenn man anfangs die Gitterstäbe in der Mitte des Netzes nur ganz licht, nach den Rändern aber immer dichter gestellt habe, und dann sie so verschiebe, dafs sie mehr und mehr in gleicher Vertheilung den ganzen Querschnitt überziehen. Die erstere Anordnung soll die Vertheilung der Molecularströme in magnetischen, die letztere in diamagnetischen Körpern repräsentiren.

B. Chemie.

a. Unorganische Chemie.

Künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien.

Becquerel *) macht darauf aufmerksam, wie die Nachbildung mehrerer krystallisirter Mineralien durch die Einleitung von sehr langsam vor sich gehenden chemischen Einwirkungen möglich ist, und wie namentlich auf electrochemischem Wege solche Resultate erreichbar sind. Unter den von ihm angewendeten Methoden, die er theilweise schon früher **) beschrieb, hebt Becquerel namentlich die folgenden hervor.

*) Compt. rend. XXXIV, 29.

**) Compt. rend. XX.

Das eine Verfahren besteht darin, eine Auflösung von Kieselsäure oder Thonerde in Kali oder Natron in einem verschlossenen Gefäfse auf ein galvanisches Element einwirken zu lassen, welches aus einem oxydirbaren Metall und einem Draht von Kupfer oder Platin, welcher um das erstere gewunden ist, besteht. Bei Anwendung von amalgamirtem Zink und Kupferdraht bilden sich so auf dem ersteren langsam kleine Regulärоctaëder von Zinkoxydhydrat ZnO, HO; bei Anwendung von Blei und Kupferdraht auf dem ersteren grünliche, durchsichtige, dicht verwachsene Krystalle von wasserfreiem Bleioxyd, welche nach Becquerel wahrscheinlich von einem graden rhombischen Prisma abzuleiten sind, und bei dem Zerreiben ein gelbliches Pulver geben.

Bei der Einwirkung von Schwefelblei (Bleiglanz) auf eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlornatrium schieden sich im Verlauf von sieben Jahren auf dem Bleiglanz selbst oder an den Wandungen des Gefäfses ab: Chlornatrium in grofsen Krystallen; Chlorblei in schwachgelblichen Nadeln und Würfeln; schwefelsaures Bleioxyd in ähnlichen Formen, wie sie auch der natürlich vorkommende Bleivitriol, namentlich der von Anglesea, zeigt; eine Verbindung von schwefelsaurem Bleioxyd mit Chlorblei (chlorosulfate) in Nadeln; basisches Chlorblei in mikroscopischen Krystallen; schwarzes Schwefelkupfer, welches keine Andeutung von Krystallisation zeigte. Je nach dem Verhältnifs von schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlornatrium und dem Concentrationsgrad der Lösung bildet sich das eine oder das andere dieser Producte vorzugsweise. — Aus einer mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlornatrium gesättigten und dann mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnten Auflösung, in welche ein mit Platindraht umwundenes Stück Bleiglanz eintauchte, schied sich im Lauf von 7 Jahren eine beträchtliche Menge würfelförmig krystallisirten Chlorbleies ab. Auf

einem in dieselbe Auflösung gebrachten Stück zweifach-basischen kohlensauren Kupferoxyds (Malachits) schieden sich gleichfalls cubische Krystalle von Chlorblei ab.

In eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kupferoxyd wurde eine mit Platindraht umwundene Bleiplatte eingelegt, und das Ganze in einem unvollständig verschlossenen Glase während 7 Jahren sich selbst überlassen. Allmälig oxydirte sich das Blei, und das gelöste Bleioxyd wirkte auf das kohlensaure Kupferoxyd ein; Kupferoxydhydrat und kohlensaures Bleioxyd schieden sich aus. Letzteres überzog die Bleiplatte mit kleinen Krystallen, deren Form die des natürlichen Weifsbleierzes zu seyn schien.

Gypsplatten, in eine schwache (2° Baumé zeigende) Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron eingetaucht, überziehen sich bald mit kleinen rhomboëdrischen Krystallen von Kalkspath (vgl. S. 203).

In einer andern Mittheilung *) bespricht Becquerel nochmals den Einfluſs, welchen die Erregung electrischer Ströme auf das Zustandekommen chemischer Verbindungen ausübt. Er hebt folgenden Versuch hervor. Wird in eine Flasche Chlornatriumlösung gebracht, dann eine dünne runde Eisenscheibe, auf welcher eine Spirale aus Kupfer- oder Platindraht liegt, horizontal so eingebracht, dafs sie eben mit der Chlornatriumlösung überdeckt ist, und das Ganze in einem unvollständig verschlossenen Gefäfse sich selbst überlassen, so scheidet sich an der Spirale bald in rhombischen Prismen krystallisirtes kohlensaures Natron aus. In gleicher Weise können die kohlensauren Salze von Kali und mehreren Erden erhalten werden.

Durch die Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf kohlensauren Kalk erhielt Becquerel folgende Resultate. —

---

*) Compt. rend. XXXIV, 573.

Läfst man langsam, unter Mitwirkung von kohlensaurem Gas, eine Lösung von phosphorsaurem Ammoniak auf ein Stück Kalkstein einwirken, so bilden sich nach und nach an der Oberfläche des letztern grade rhombische, mit zweiflächigen Enden begrenzte Krystalle von der Zusammensetzung 2 CaO, PO_5, 4 HO. — Eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd oder von Chlorblei giebt bei monatelanger Einwirkung auf Kalkstein Krystalle von kohlensaurem Bleioxyd. — Bei dem Eintauchen eines Stückes groben Kalksteins in eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd von 12 bis 15° Baumé entwickelt sich Kohlensäure, während zugleich sich salpetersaurer Kalk auflöst und basisch-salpetersaures Kupferoxyd sich auf dem Kalkstein und in den Poren desselben in nadelförmigen hellgrünen Krystallen absetzt. Wird das mit solchen Krystallen besetzte Stück Kalkstein in eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron, von 5 bis 6 Aräometergraden, gebracht, so wird das basisch-salpetersaure Kupferoxyd im Laufe einiger Tage zu grünem basischem kohlensaurem Kupferoxyd (Malachit); bei allzulangem Eintauchen in die alkalische Flüssigkeit bildet sich ein himmelblaues kohlensaures Doppelsalz von Kupferoxyd und Natron. Bei Eintauchen in eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali an der Stelle von zweifach-kohlensaurem Natron wird das basisch-salpetersaure Kupferoxyd zu Kupferoxydhydrat CuO, HO, welches dann feine blaue, dem Kalkstein fest anhängende, an der Luft sich nicht verändernde Krystalle bildet. — Läfst man während mehrerer Monate ein Stück porösen Kalkstein mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Berührung, so scheiden sich auf der Oberfläche des ersteren neben vielen Krystallen von schwefelsaurem Kalk kleine hellgrüne krystallinische Warzen von vierfach-basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd aus, welche sehr dem natürlich vorkommenden (dem Brochantit) gleichen.

Durch Einwirkung einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron wird auch dieses Kupfersalz zu zweifach-basischem kohlensaurem Kupferoxyd (Malachit).

Während durch die Einwirkung einer sehr schwachen Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron auf Gyps sich kohlensaurer Kalk in der Form von Kalkspath abscheidet (S. 201), tritt unter denselben Umständen, aber bei Anwendung einer stärkeren Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali (Lösung von 5 bis 6° Baumé) Abscheidung des kohlensauren Kalks in der Form des Arragonits ein. — Kohlensaurer Kalk mit krystallinischer Structur schied sich ab, als Gypsstücke während mehrerer Monate mit einer Kalilösung von 10° Baumé in einem nicht vollständig verschlossenen Gefäfse zusammengelassen wurden.

Ueber die Eigenschaften electrisirter Substanzen.

Fremy und E. Becquerel*) haben Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften electrisirter Körper angestellt, namentlich über den durch Einfluſs der Electricität mit stärkeren oxydirenden Eigenschaften begabten Sauerstoff, das s. g. Ozon. Die Endergebnisse ihrer Versuche sind im Folgenden enthalten.

Die durch Schönbein und Marignac über den mittelst Electricität ozonisirten Sauerstoff gemachten Angaben wurden bestätigt. Der durch electrische Zerlegung des Wassers erhaltene Sauerstoff enthielt indefs, selbst wenn er den eigenthümlichen Geruch in hohem Grade besafs, nur eine sehr kleine Menge des wirksamen Princips, und das Volum

*) Ann. chim. phys. [3] XXXV, 62.

desselben wurde durch die Einwirkung von Jodkalium nicht merklich verringert. Die galvanische Batterie liefs sich somit nicht anwenden, um zu entscheiden, ob der Sauerstoff durch den Einflufs der Electricität sich vollständig zu Ozon machen lasse.

Bei Versuchen, welche mit den durch Unterbrechung des electrischen Stroms einer galvanischen Batterie zwischen Platinspitzen hervorgebrachten Funken angestellt wurden, ergab sich, dafs in diesem Fall sich ein wahrer Volta'scher Lichtbogen bildete, welcher sehr fein zertheiltes Platin enthielt. Dieser Lichtbogen macht Sauerstoff nicht zu riechendem und wirksamem Ozon, aber da er gleichzeitig die Wirkungen der Electricität und des fein zertheilten Platins hervorbringt, kann er Verbindungen von Gasen rasch vor sich gehen lassen; unter dem Einflufs dieses Lichtbogens liefsen sich direct Sauerstoff und Stickstoff zu Salpetersäure, Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak, schweflige Säure und Sauerstoff zu wasserfreier Schwefelsäure verbinden.

Die durch einen Inductionsstrom hervorgebrachten electrischen Funken wirkten wie die durch eine gewöhnliche Electrisirmaschine gegebenen; sie ertheilten dem Sauerstoff den Ozongeruch, und vermittelst ihrer liefsen sich die Versuche über Ozonbildung wiederholen, die sich mit der gewöhnlichen Electrisirmaschine anstellen lassen.

Als reiner und trockener Sauerstoff in Glasröhren eingeschlossen wurde, die zugleich mit Jodkalium und Stärkmehlkleister bestrichene Papierstreifen enthielten, brachte das Ueberstreichen von electrischen Funken über die äufseren Wandungen der Glasröhren schon die Wirkung hervor, den eingeschlossenen Sauerstoff zu Ozon zu machen; das Papier begann schon nach dem Ueberstreichen einiger Funken sich blau zu färben. Diese Färbung beruhte auf der Bildung von electrisirtem Sauerstoff (Ozon), und nicht auf directer Zer-

setzung des Jodkaliums, denn wenn solches Papier in einer Wasserstoffatmosphäre eingeschlossen wurde, trat unter denselben Umständen die blaue Färbung nicht ein.

Sauerstoff von der verschiedensten Bereitung, durch Glühen von Manganhyperoxyd, Quecksilberoxyd oder Silberoxyd, aus chlorsaurem Kali oder aus Wasser durch Zerlegung mittelst Electricität dargestellt, erhielt unter dem Einfluss electrischer Funken erhöhte oxydirende Eigenschaften. Bis zur Glühhitze erhitzt gewesener und möglichst gereinigter Sauerstoff zeigte unter solchen Umständen diese Umwandlung in Ozon.

Der unter der Einwirkung der galvanischen Batterie riechend gewordene Sauerstoff kann, nachdem er seine oxydirenden Eigenschaften durch die Behandlung mit Jodkalium verloren hat, diese erhöhte chemische Thätigkeit und den eigenthümlichen Geruch durch die Einwirkung electrischer Funken wieder erhalten. Dieser Versuch kann mit derselben Menge Gas oftmals wiederholt werden.

Alle diese Thatsachen beweisen, dass die erhöhte oxydirende Wirkung des electrisirten Sauerstoffs nicht auf der Gegenwart eines fremden, in diesem Gas enthaltenen Körpers beruht. Die folgenden Versuche hatten zum Zweck, ein gegebenes Volum Sauerstoff durch Metalle und die Jodverbindungen der Alkalimetalle vollkommen absorbirbar zu machen.

Schliefst man in eine Reihe von Glasröhren reines und trockenes Sauerstoffgas ein, unterwirft dasselbe der Einwirkung electrischer Funken und öffnet dann eine der Röhren, um zu erkennen, welches Gasvolum durch Jod-Alkalimetall unmittelbar absorbirbar geworden ist, so findet sich, dass während mehrerer Stunden die Veränderung des Sauerstoffs der Zeit, während welcher electrisirt wurde, proportional ist; dass dieselbe aber später wieder abzunehmen scheint, weil der electrische Funken dann die Einwirkung wieder vernichtet,

welche er zuerst hervorbrachte. Der reine und trockene Sauerstoff wird also unter dem Einfluſs der Electricität riechend und mit erhöhter chemischer Thätigkeit begabt; aber dieser Erfolg vervollständigt sich nur, wenn später eine gewisse Menge Wasser hinzugebracht wird.

Es wurden ferner Versuche angestellt über die Einwirkung des electrisirten Sauerstoffs auf absorbirende Substanzen, welche den durch den Einfluſs der Electricität veränderten Sauerstoff unmittelbar binden und der zersetzenden Wirkung weiter fortgesetzter Electrisirung entziehen können.

Wenn electrische Funken fortdauernd durch kleine Glasröhren schlugen, welche mit Sauerstoff gefüllt und mit feuchtem Quecksilber oder einer Lösung von Jodkalium gesperrt waren, oder ein feuchtes Silberplättchen enthielten, so zeigte sich eine regelmäſsige Verminderung des Gasvolums und in mehreren Versuchen eine vollständige Absorption des Sauerstoffgases.

Um zu zeigen, daſs hierbei die dem Sauerstoff mitgetheilten besonderen Eigenschaften auf der Einwirkung der electrischen Funken beruhen, und nicht etwa darauf, daſs der Stickstoff der atmosphärischen Luft in die Röhren eingedrungen war und die Absorbirbarkeit des Sauerstoffs bedingt hatte, wurden die Versuche auch in folgender Weise angestellt. Röhren, welche mit Sauerstoff gefüllt waren, feuchtes Jodkalium oder feuchtes Silber enthielten und dann hermetisch verschlossen waren, wurden während mehrerer Tage der Einwirkung der Electricität ausgesetzt; die Funken in denselben, welche zuerst sehr glänzend waren, wurden immer bleicher und waren zuletzt fast nicht mehr zu sehen; wurde dann eine solche Röhre unter Wasser geöffnet, so drang dieses ein und füllte die Röhre gänzlich, und es hatte somit eine vollständige Absorption des Sauerstoffs bei gewöhnlicher Temperatur durch das Silber oder das Jodkalium stattgefunden.

Durch besondere Versuche war hierbei noch festgestellt worden, dafs das Wasser, die Glaswandungen, die Platindrähte, zwischen welchen der electrische Funke übersprang, den Sauerstoff nicht absorbiren konnten, und dafs das Wasser nicht dafür nothwendig ist, damit der Sauerstoff in den mit erhöhter chemischer Thätigkeit begabten Zustand übergehe, wohl aber dafür, dafs der so veränderte Sauerstoff auf das Jodkalium einwirke.

Schliefslich schlagen Fremy und E. Becquerel noch vor, den durch den Einfluss der Electricität in seinen Eigenschaften veränderten Sauerstoff einfach *electrisirten Sauerstoff* zu nennen, und die Bezeichnung *Ozon* zu vermeiden, welche auf die Umwandlung des Sauerstoffs in eine andere Substanz hindeute.

Ueber die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

Regnault*) hat die Resultate der Analysen von Proben atmosphärischer Luft von verschiedenen Theilen der Erde mitgetheilt. Er entwarf 1847 den Plan, an vielen Orten der Erde, wo möglich am 1. und 15. jeden Monats zur Mittagszeit, Luftproben nehmen zu lassen, und diese dann in derselben Weise, mittelst seines Apparats zu Gasanalysen **), zu untersuchen. Die Luftproben wurden in der Weise genommen, dafs durch Glasröhren, die an den Enden fein ausgezogen waren, mittelst eines Blasbalgs während einiger Minuten langsam Luft hindurchgeblasen wurde; die Enden der Glasröhren wurden dann zugeschmolzen, und zur Sicherung

*) Compt. rend. XXXIV, 863 und Inst. 1852, 181.
**) Diese Annalen LXXIII, 129.

der dünnen zugeschmolzenen Enden stärkere Glasröhren über dieselben gekittet. Obgleich Regnault's Plan nicht in der ganzen Ausdehnung, die ursprünglich beabsichtigt war, zur Ausführung kam, ist die Zahl der von ihm untersuchten Luftproben doch eine sehr bedeutende, und Luft aus den verschiedensten Gegenden wurde untersucht. Die Resultate waren folgende :

Mehr als 100 Analysen von Luft, die 1848 in Paris oder der nächsten Umgebung gesammelt war, ergaben den Sauerstoffgehalt im Minimum zu 20,913 pC., im Maximum zu 20,999, im Mittel zu 20,96. Der Einfluſs der Beobachtungsfehler kann nach Regnault 0,02 pC. nicht wohl übersteigen.

Die Analysen von 9 Luftproben, die zu Lyon, Montpellier und Saint-Martin-aux-Arbres in der Normandie genommen worden waren, ergaben den Sauerstoffgehalt zwischen 20,918 und 20,966 pC.

30 Luftproben, in Berlin 1848 und 1849 gesammelt, enthielten zwischen 20,908 und 20,998 pC. Sauerstoffgas.

10 Luftproben, 1848 in Madrid genommen, enthielten zwischen 20,916 und 20,982 pC. Sauerstoffgas.

23 Luftproben, in Genf, auf dem Mont-Salève und auf dem Mont-Buet (in Savoyen) gesammelt, ergaben den Sauerstoffgehalt zwischen 20,909 und 20,993 pC.

Von 17 Luftproben, im Mai 1851 auf der Rhede von Toulon, auf dem mittelländischen Meere und im Hafen von Algier gesammelt, gaben 15 den Sauerstoffgehalt zwischen 20,912 und 20,982 pC. Die Luft von der Rhede von Toulon (27. Mai) gab aber 20,85 und 20,87 pC., die Luft aus dem Hafen von Algier (5. Juni) 20,42 und 20,395 pC. Sauerstoffgas; die Ursache dieser bedeutenderen Verschiedenheiten war nicht zu erkennen.

5 Luftproben, gesammelt auf einer Fahrt von Liverpool nach Veracruz enthielten 20,918 bis 20,965 pC. Sauerstoffgas.

Luft, in Südamerika bei Guallalamba in der Republik Ecuador gesammelt, enthielt 20,960 pC. Sauerstoffgas; Luft von dem Gipfel des Pichincha (dessen Höhe über dem Meer die des Montblanc übertrifft) 20,949 und 20,988 pC. Sauerstoffgas.

Unter 11 Luftproben, die 1848 bis 1850 auf den südlich von Asien gelegenen Meeren genommen wurden, ergaben nur 2 eine von der normalen abweichende Zusammensetzung. Luft, am 1. Februar 1849 im Meerbusen von Bengalen gesammelt, ergab 20,46 und 20,45 pC. Sauerstoff. Luft, am 8. März 1849 auf dem Ganges gesammelt (bei einer Temperatur von 35°, nebeligem Wetter, vielen faulenden Substanzen im Wasser und ausbrechender Cholera), ergab 20,390 und 20,387 pC. Sauerstoffgas.

Unter 28 Luftproben, welche Cap. Ross 1848 und 1849 bei seinem Aufenthalt in den Polarmeeren gesammelt hatte, gaben 9 unbrauchbare Resultate, weil der Verschlufs der Glasröhren nicht vollständig gewesen war; die andern 19 ergaben einen Sauerstoffgehalt, welcher mit dem gewöhnlich gefundenen übereinstimmte.

Regnault glaubt aus seinen eignen und aus den von Lewy und Bunsen ausgeführten Analysen schliefsen zu können, dafs die atmosphärische Luft im Allgemeinen merkliche, wenn auch sehr schwache, Veränderungen in ihrer Zusammensetzung zeige, denn der Sauerstoffgehalt schwanke im Allgemeinen nur zwischen 20,9 und 21,0 pC.; aber in gewissen Fällen, welche in heifsen Ländern häufiger einzutreten scheinen, könne der Sauerstoffgehalt bis auf 20,3 herabsinken.

Ueber den Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

H. Rose hat seine früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand *) fortgesetzt, und ist zu folgenden weiteren Resultaten gekommen :

Das Zinkoxyd **) bildet mit Kohlensäure und Wasser eine gröfsere Zahl von Verbindungen, als dies bei den von Rose früher untersuchten Oxyden (Magnesia, Bleioxyd, Kupferoxyd, Kobaltoxydul und Nickeloxydul) der Fall ist; bei der Fällung des schwefelsauren Zinkoxyds mittelst kohlensauren Natrons entstehen mannichfaltige Verbindungen zwischen kohlensaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat, deren Zusammensetzung sich zum Theil schon beim Trocknen verändert, sofern das Wasser aus ihnen Kohlensäure austreibt.

Bei der Anwendung concentrirter Lösungen gleicher Atomgewichte kohlensauren Natrons und schwefelsauren Zinkoxyds bildete sich in der Kälte vorzugsweise die Verbindung $2\,(ZnO,\,CO_2) + 3\,(ZnO,\,HO) + HO$, welche auch bei 60° getrocknet diese Zusammensetzung zeigte; bei 100° getrocknet wurde sie zu $4\,(ZnO,\,CO_2) + 7\,(ZnO,\,HO) + HO$. Bei Anwendung kalter verdünnter Auflösungen zeigte der Niederschlag, nicht ausgewaschen und bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $ZnO,\,CO_2 + 2\,(ZnO,\,HO)$; ausgewaschen bei 100° getrocknet $4\,(ZnO,\,CO_2) + 7\,(ZnO,\,HO) + HO$, bei 160° getrocknet $4\,(ZnO,\,CO_2) + 10\,(ZnO,\,HO) + HO$. Der aus kalten sehr verdünnten Auflösungen entstandene, bei 60° getrocknete Niederschlag war $ZnO,\,CO_2 + 2\,(ZnO,\,HO)$. Der bei der Vermischung heifser concentrirter Auflösungen

*) Diese Annalen LXXX, 231.

**) Pogg. Ann. LXXXV, 107.

sich abscheidende Niederschlag war lufttrocken ZnO, CO_2 + 2 (ZnO, HO) + 8 HO, bei 60° getrocknet 2 (ZnO, CO_2) + 4 (ZnO, HO) + HO, bei 100° getrocknet 2 (ZnO, CO_2) + 5 (ZnO, HO) + HO. Die Anwendung heifser verdünnter Auflösungen ergab einen Niederschlag, welcher bei 60° getrocknet 3 (ZnO, CO_2) + 7 (ZnO, HO) + 3 HO war, bei 100° getrocknet 1 HO weniger enthielt. Der bei Vermischung heifser sehr verdünnter Lösungen sich bildende Niederschlag war endlich bei 60° getrocknet einmal ZnO, CO_2 + 2 (ZnO, HO) + HO, ein andermal 3 (ZnO, CO_2) + 6 (ZnO, HO) + HO; bei 100° getrocknet ergab er letztere Zusammensetzung, bei 150° getrocknet war er 4 (ZnO, CO_2) + 9 (ZnO, HO) + HO.

Als ein Ueberschufs von kohlensaurem Natron angewendet wurde, ergaben sich folgende Zusammensetzungen des Niederschlags: Bei kalter Fällung und Trocknen auf Fliefspapier: 4 (ZnO, CO^2) + 7 (ZnO, HO) + 71 HO; ebenso über Schwefelsäure getrocknet: 5 (ZnO, CO_2) + 9 (ZnO, HO) + 4 HO. Kalt gefällt, bei 100° getrocknet: 5 (ZnO, CO_2) + 9 (ZnO, HO). Etwas warm gefällt, bei 100° getrocknet: 3 (ZnO, CO_2) + 5 (ZnO, HO). Etwas warm gefällt, bei 100° getrocknet (wiederholt gefundenes Resultat von Bereitungen im Grofsen): ZnO, CO_2 + ZnO, HO.

Durch Vermischen gleicher Atomgewichte von schwefelsaurem Zinkoxyd und zweifach-kohlensaurem Natron in der Kälte wurde ein Niederschlag erhalten, der unter der Luftpumpe getrocknet die Zusammensetzung 2 (ZnO, CO_2) + 3 (ZnO, HO) + HO zeigte. Der mit einem Ueberschufs von zweifach-kohlensaurem Natron kalt gefällte, nicht ausgewaschene, lufttrockene Niederschlag war 12 (ZnO, CO_2) + 3 (ZnO, HO) + 5 HO, bei 100° getrocknet 4 (ZnO, CO_2) + ZnO, HO. Bei Ueberschufs von zweifach-kohlensaurem Natron und Fällung in der Kälte wurde zweimal ein Niederschlag, bei 100° getrocknet 4 (ZnO, CO_2) + 5 (ZnO, HO) + HO

erhalten; bei einer Bereitung im Groſsen, wo mit einem Ueberschuſs von zweifach-kohlensaurem Alkali etwas warm gefällt wurde, zeigte der Niederschlag die Zusammensetzung $2\,(ZnO,\,CO_2) + ZnO,\,HO$.

Bei Anwendung von überschüssigem zweifach-kohlensaurem Kali und kalter Fällung zeigte der nicht ausgewaschene, zwischen Fliefspapier getrocknete Niederschlag die Zusammensetzung $2\,(ZnO,\,CO_2) + 3\,HO$, der ausgewaschene lufttrocken $4\,(ZnO,\,CO_2) + 5\,HO$, bei 100° getrocknet $4\,(ZnO,\,CO_2) + HO$, bei 200° getrocknet $5\,(ZnO,\,CO_2) + HO$.

Auch das natürliche neutrale kohlensaure Zinkoxyd behält bei 200° seine Kohlensäure, die es bei 300° langsam verliert.

Hinsichtlich des Cadmiumoxyds *) fand Rose, dafs dasselbe eine groſse Verwandtschaft zur Kohlensäure, eine weit gröfsere als zum Wasser, hat. In den Niederschlägen aus Cadmiumoxydsalzen durch einfach-kohlensaure Alkalien ist nur wenig Wasser und so viel Kohlensäure enthalten, dafs diese mit dem vorhandenen Cadmiumoxyd ein fast neutrales Salz bildet.

Die Niederschläge aus schwefelsaurem Cadmiumoxyd **) mit einfach-kohlensaurem Natron lassen sich nur schwierig auswaschen; Rose wendete defshalb zur Fällung einfach-kohlensaures Kali an. Der in der Kälte durch Vermischung der concentrirten Lösungen gleicher Atomgewichte von schwefelsaurem Cadmiumoxyd und kohlensaurem Kali entste-

---

*) Pogg. Ann. LXXXV, 304.

**) Das von Rose angewendete schwefelsaure Cadmiumoxyd war aus heifsen Auflösungen krystallisirt, bildete scheinbar reguläre sechsseitige Pyramiden mit abgestumpften Endecken, verwitterte an der Luft nicht, und zeigte sich nach der Formel $CdO,\,SO_3 + 2\frac{1}{2}\,HO$ zusammengesetzt; es war also von dem durch Stromeyer untersuchten Salz $CdO,\,SO_3 + 4\,HO$ verschieden.

hende Niederschlag zeigte bei 100° getrocknet die Zusammensetzung 10 (CdO, CO_2) + CdO, HO + 2 HO. Der bei Anwendung verdünnter kalter Lösungen entstehende Niederschlag war bei 100° getrocknet, 10 (CdO, CO_2) + CdO, HO + 3 HO. Die in concentrirten heifsen Auflösungen hervorgebrachte Fällung hatte bei 100° getrocknet die Zusammensetzung 50 (CdO, CO_2) + 6 (CdO, HO) + 11 HO, und die in verdünnten heifsen Auflösungen hervorgebrachte ebenso getrocknet die Zusammensetzung 50 (CdO, CO_2) + 9 (CdO, HO) + 12 HO.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von kohlensaurem Alkali scheint durch das Wasser weniger Kohlensäure ausgetrieben zu werden, und die Zusammensetzung des Niederschlags enthält Kohlensäure und Cadmiumoxyd nahezu im Verhältnifs wie im neutralen Salz. Bei Fällung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd durch überschüssiges kohlensaures Natron, Auswaschen des Niederschlags mit heifsem Wasser und Trocknen desselben bei 210° ergaben sich für zwei verschiedene Darstellungen die Zusammensetzungen :

Cadmiumoxyd	73,93	73,75
Kohlensäure	24,77	24,73
Wasser	1,30	1,52
	100,00	100,00

Alle untersuchten Niederschläge des kohlensauren Cadmiumoxyds zeigten sich unter dem Mikroscop als sehr feinkörnige, nicht krystallinische Massen.

Wegen des geringen Wassergehaltes in den Niederschlägen des kohlensauren Cadmiumoxyds und der grofsen Verwandtschaft des Cadmiumoxyds zur Kohlensäure können diese Niederschläge noch bei ziemlich hohen Temperaturen ihre Kohlensäure behalten. Selbst bei 300° verlieren dieselben noch nicht ihre Kohlensäure, sondern nur etwas Wasser, und selbst nach dem Glühen, wenn dieses nicht

lange dauerte und nicht hinreichend stark war, können sie noch Spuren von Kohlensäure zurückhalten.

Wegen der gröfseren Verwandtschaft des Cadmiumoxyds zur Kohlensäure als zum Wasser zieht das feuchte Cadmiumoxydhydrat, wenn es aus einer Cadmiumoxydlösung durch Kali gefällt wurde, Kohlensäure aus der Luft an. Bis zu 300° erhitzt hat es alles Wasser verloren, hingegen Kohlensäure aufgenommen und sich in ein basisch-kohlensaures Cadmiumoxyd $CdO, CO_2 + 2\,CdO$ verwandelt.

Das Silberoxyd *) zeigt nach Rose's Untersuchungen gar keine Verwandtschaft zum Wasser, aber eine bedeutende zur Kohlensäure. Bei der Zersetzung gleicher Atomgewichte eines neutralen Silberoxydsalzes und einfach-kohlensauren Alkalis bildet sich wasserfreies neutrales kohlensaures Silberoxyd, mögen die Salze in concentrirten oder verdünnten, heifsen oder kalten Auflösungen angewendet worden seyn. Nur bei einem grofsen Ueberschufs des kohlensauren Alkalis entsteht durch Kochen ein basisch-kohlensaures Silberoxyd, bei 100° getrocknet $3\,AgO, 2\,CO_2$, das aber nach der mikroscopischen Untersuchung (wo es körnige Massen, gemengt mit feinen nadelförmigen Krystallen zeigte) vielleicht nur ein Gemenge aus einfach-kohlensaurem Silberoxyd und Silberoxyd ist.

Das kohlensaure Silberoxyd verliert seine Kohlensäure bei 200° und verwandelt sich in reines Silberoxyd, welches schon bei 250° anfängt, Sauerstoff zu verlieren.

Wird das Silberoxyd aus der Auflösung eines neutralen Salzes durch Kalkwasser gefällt, so dafs ein Theil des Silberoxydsalzes noch unzersetzt bleibt, so zieht der feuchte Niederschlag leicht Kohlensäure aus der Luft an. Bei 100° getrocknet hat er das Wasser vollständig verloren und eine

*) Pogg. Ann. LXXXV, 312.

geringe Menge (2,6 pC.) Kohlensäure dafür aufgenommen. Das Silberoxyd bildet also mit dem Wasser kein Hydrat, mindestens keins, das bei 100° bestehen kann.

In einer weiteren Fortsetzung *) theilt Rose allgemeine Bemerkungen über das Verhalten des Wassers gegen Kohlensäure in kohlensauren Salzen mit. Er entwickelt die Ansicht, daſs das Wasser aus den kohlensauren Salzen der meisten Metalloxyde eine gewisse Menge von Kohlensäure austreiben kann, welche dann durch Wasser ersetzt wird, übrigens bei den verschiedenen kohlensauren Salzen verschieden ist und sich nach der Verwandtschaft des unzersetzten kohlensauren Salzes zu dem entstandenen Hydrat richtet. Beide vereinigen sich nach Rose vorzugsweise in einem bestimmten einfachen Verhältniſs, das aber bei den verschiedenen Metalloxyden verschieden ist, und er faſst unter diesem Gesichtspunkt die Resultate seiner bisherigen Untersuchungen zusammen.

Er bespricht weiter das Verhalten der stärkeren Basen zur Kohlensäure und zum Wasser bei höheren Temperaturen. Den zersetzenden Einfluſs des Wasserdampfs auf rothglühenden kohlensauren Baryt, kohlensaures Kali und kohlensaures Natron oder auf glühenden kohlensauren Kalk, dessen Temperatur eben bis zum Aufhören von Kohlensäureentwicklung gesunken ist, wobei durch den Wasserdampf Kohlensäure ausgetrieben wird, schreibt er auf Rechnung der chemischen Massen des Wassers, und hält die Erklärung für unzulässig, wonach diese Wirkung des Wasserdampfs eine mechanische seyn und hauptsächlich in der Wegschaffung der zuerst durch die Hitze ausgetriebenen Kohlensäure bestehen soll. Rose bestätigte, daſs aus glühendem, indeſs nicht bis zum Schmelzen erhitztem kohlensaurem Kali in der Hitze durch Wasserdampf Kohlensäure, unter Bildung von Kalihydrat, ausgetrieben

*) Pogg. Ann. LXXXVI, 99.

wird. Er bestätigte ferner *), dafs das kohlensaure Natron bei einer Temperatur, wobei es noch nicht schmilzt, sondern nur zusammensintert, sowohl beim Ueberleiten trockener als feuchter Gase etwas Kohlensäure verliert, ja schon beim Kochen einer wässerigen Lösung desselben. Bei wiederholten Schmelzungen von gelind geglühtem kohlensaurem Natron beobachtete Rose, dafs bei der ersten Schmelzung ein bis 0,5 pC. steigender Gewichtsverlust eintrat, bei späteren Schmelzungen indessen keiner. Kohlensaures Kali verhielt sich eben so. Bei dem Glühen von kohlensaurem Lithion in einem Strom feuchter oder trockener Gase entwickelt sich viel Kohlensäure.

In Untersuchungen über das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in borsauren Salzen im Allgemeinen **) hebt Rose vorzugsweise Folgendes hervor. Die borsauren Salze zeigen eine grofse Analogie mit den entsprechenden kohlensauren Salzen, und namentlich ist der Einfluſs des Wassers auf beide ein sehr ähnlicher. Wasser kann aus den Salzen der beiden schwachen Säuren die letzteren austreiben; bei der Zersetzung der kohlensauren Salze kann indessen die ausgeschiedene Säure entweichen, während die Borsäure, wenn sie durch den Einfluſs des Wassers ausgetrieben worden ist, in der Flüssigkeit bleibt. Aber die Borsäure kann oft aus ihren Salzen durch das Wasser noch vollständiger ausgeschieden werden, als die Kohlensäure. Schon früher hatte Rose gezeigt, dafs der gewöhnliche Borax in seiner concentrirten und in seiner sehr verdünnten Lösung gegen Salzlösungen, namentlich gegen salpetersaures

---

*) Vgl. Jacquelain's Angaben, diese Annalen LXXX, 241.

**) Berl. Acad. Ber. 1852, 462; ausführlicher Pogg. Ann. LXXXVI, 465.

Silberoxyd, sich auf eine ganz andere Weise verhält, und in der verdünnten Lösung scheint das Wasser die Borsäure so gänzlich von dem Natron geschieden zu haben, dafs sie wie eine verdünnte Lösung von Natronhydrat zu betrachten sey, in welcher gleichzeitig Borsäurehydrat gelöst ist, ohne mit dem Natron verbunden zu seyn. Rose zeigt, wie diese Zersetzung des Borax durch das Verhalten gegen Lackmustinctur durch das Auge sogleich erkannt werden kann; setzt man zu concentrirter Boraxlösung soviel von einer durch Essigsäure gerötheten Lackmustinctur, dafs die rothe Farbe derselben gröfstentheils, aber nicht völlig verschwindet und noch deutlich roth genannt werden kann, so geht dieselbe deutlich in blau über, wenn das Ganze mit Wasser verdünnt wird. — Rose bespricht weiter die Analogieen, welche Borsäure und Kohlensäure in ihren Salzen zeigen. Bei dem Zusammenschmelzen von wasserfreiem einfach-borsaurem Natron mit einem gleichen Gewicht Schwefel entsteht ein förmliches Hepar sulphuris, wie durch das Schmelzen von Schwefel mit kohlensaurem Alkali; aus der gelben Auflösung fällt Salzsäure weifsen Schwefel, und die davon getrennte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure. Bei dem Zusammenschmelzen von gewöhnlichem Borax im wasserfreien Zustand mit Schwefel ist die Bildung von Hepar nur sehr beschränkt. Bei dem Kochen einer Auflösung von einfach-borsaurem Natron (in geringerem Grade bei Anwendung von gewöhnlichem Borax) mit Schwefel wird der letztere aufgelöst, und aus der gelbgefärbten Lösung fällt Salzsäure weifsgefärbten Schwefel; die davon getrennte Flüssigkeit enthält keine Schwefelsäure. Aus Auflösungen ammoniakalischer Salze entwickelt kohlensaures Alkali Ammoniak; dasselbe thut nicht nur das einfach-borsaure Natron, sondern auch der gewöhnliche Borax. Beide Verbindungen der Borsäure mit Natron geben mit Quecksilberchlorid einen rothbraunen, aus Queck-

silberoxyd und Quecksilberchlorid bestehenden Niederschlag, wie dies auch kohlensaures Kali oder Natron thut; ebenso, wie kohlensaure Alkalien, geben sie mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, die mit Chlorammonium versetzt ist, einen weifsen Niederschlag. Endlich verhalten sich das einfach-borsaure Natron und der gewöhnliche Borax bei dem Kochen ihrer Auflösungen mit Schwefelarsen oder Schwefelantimon den kohlensauren Alkalien ganz ähnlich.

Bei der Mittheilung der specielleren Resultate über die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit den alkalischen Erden und der Magnesia *) hebt Rose zunächst hervor, dafs man die durch einfach-kohlensaure Alkalien erzeugten Niederschläge nicht mit denen zusammenstellen darf, welche durch den gewöhnlichen Borax (zweifach-borsaures Natron) gebildet werden. Vergleiche man aber das Verhalten der Auflösung. des einfach-borsauren Natrons mit dem der Auflösungen einfach-kohlensaurer Alkalien, namentlich zu den Lösungen der neutralen Salze der alkalischen Erden, so trete eine grofse Aehnlichkeit unverkennbar hervor.

Bei der Fällung der Lösungen neutraler Kalk- oder Barytsalze mittelst einfach-borsauren Natrons erhält man neutralen borsauren Kalk oder Baryt. Werden die erhaltenen Fällungen, ohne ausgewaschen zu werden, zwischen Fliefspapier gepreſst, so enthalten sie keine Kohlensäure, aber beim Trocknen bei 100° ziehen sie, wie das wasserhaltige einfach-borsaure Natron, etwas Kohlensäure aus der Luft an, die sie aber beim Glühen verlieren. Der einfach-borsaure Kalk enthält bei 100° 2 Aeq. Wasser, von denen bei 200° die Hälfte und bei 300° drei Viertel weggehen. Der einfach-borsaure Baryt ist bei 100° nur mit 1 Aeq. Wasser verbunden, und nur wenn er sehr heifs gefällt worden ist, enthält

*) Berl. Acad. Ber. 1852, 536.

er sonderbarer Weise mehr Wasser. Durch das Auswaschen mit kaltem Wasser wird sowohl der einfach-borsaure Kalk als auch der einfach-borsaure Baryt nicht wesentlich verändert; sie ziehen dabei nur etwas mehr Kohlensäure an; aber wegen der Löslichkeit dieser Salze in Wasser kann das Auswaschen derselben nicht einmal so lange fortgesetzt werden, bis das Waschwasser keinen Chlorgehalt mehr zeigt, wenn die Fällung vermittelst Chlorcalciums oder Chlorbaryums geschah. Nur durch das Fällen bei der Siedhitze des Wassers und durch das Auswaschen mit kaltem Wasser kann beiden Salzen, namentlich dem einfach-borsauren Kalk, eine geringe Menge Borsäure entzogen werden.

Während sich das einfach-borsaure Natron also gegen die Salze der alkalischen Erden einfach-kohlensaurem Alkali ähnlich verhält, ist das Verhalten des zweifach-borsauren Natrons (des gewöhnlichen Borax) von dem der zweifach-kohlensauren Alkalien verschieden. Letztere fällen nur einfach-kohlensaure Verbindungen, aber die durch gewöhnlichen Borax erzeugten Niederschläge sind als saure Salze zu betrachten, obgleich von weniger saurer Zusammensetzung als das angewandte borsaure Alkali. Ein Theil der Borsäure wird durchs Wasser ausgetrieben, aber das entstandene Hydrat der alkalischen Erde verbindet sich so innig mit der gefällten zweifach-borsauren Erde, dafs es keine Kohlensäure aus der Luft anzieht. Die entstehenden Verbindungen sind denen der Carbonate mit Hydraten analog, nur mit dem Unterschied, dafs die ersteren auch saure Borate mit Hydraten verbunden enthalten und selbst bei hohen Temperaturen den Wassergehalt nicht verlieren.

Bei Fällung eines neutralen Kalksalzes durch Borax in der Kälte wird ein Niederschlag $3\ CaO + 5\ BO_3 + 8\ HO$ (oder $9\ HO$) ausgefällt, dessen rationelle Constitution nach Rose wahrscheinlich der Formel $\frac{1}{5}(CaO, 2\ BO_3 + 3\ HO)$

+ CaO, HO + HO gemäfs zu deuten ist. Bei verschiedenen Temperaturen ist nach Rose die Zusammensetzung dieser Substanz :

5 (CaO, 2 BO_3 + 3 HO) + CaO, HO + HO bei 100°
5 (CaO, 2 BO_3 + HO) + CaO, HO + HO bei 200°
5 (CaO, 2 BO_3 + ½ HO) + CaO, HO + HO bei 300°
5 (CaO, 2 BO_3) + CaO geglüht.

In dem geglühten Salz nimmt Rose keinen freien Kalk an, sondern schreibt die Formel 3 CaO, 5 BO_3.

Bei dem Auswaschen mit kaltem Wasser, welches indessen wegen der Löslichkeit der Verbindung nicht lange fortgesetzt werden kann, wird noch mehr Borsäure ausgeschieden, und sie hat dann die Zusammensetzung 3 (CaO, 2 BO_3 + 3 HO) + CaO, HO.

Wenn das Waschen so lange fortgesetzt wird, dafs das Waschwasser eine fast reine Auflösung von borsaurem Kalk ist, bringt es, wie verdünnte Boraxlösung, in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen braungelben Niederschlag hervor.

Bei der Vermischung der Lösungen von Borax und einem neutralen Kalksalz in der Siedehitze wird dem Niederschlag noch etwas mehr Borsäure entzogen, und dieser, bei 100° getrocknet, hat die Zusammensetzung 5 (CaO, 2 BO_3 + 3 HO) + 2 (CaO, HO).

Boraxlösung fällt aus der Auflösung eines neutralen Barytsalzes in der Kälte einen ähnlichen Niederschlag, wie der mit neutralem Kalksalz entstehende :

5 (BaO, 2 BO_3 + 2 HO) + BaO, HO + HO bei 100°
5 (BaO, 2 BO_3 + HO) + BaO, HO + HO bei 200°
5 (BaO, 2 BO_3) + BaO, HO + HO bei 300°
5 (BaO, 2 BO_3) + BaO oder vielmehr 3 BaO, 5 BO_3 geglüht.

Durch Auswaschen mit kaltem Wasser, welches indefs wegen der Löslichkeit der Verbindung nicht sehr lange

fortgesetzt werden kann, wird sie, aufser dafs sie etwas Kohlensäure anfnimmt, nicht wesentlich verändert. — Auch bei der Einwirkung kochender Lösungen von einem Barytsalz und von gewöhnlichem Borax wird die Verbindung $5\,(BaO, 2\,BO_3 + 2\,HO) + BaO, HO + HO$ gefällt (der Versuch ergab nur unerheblich weniger Borsäure).

In Lösungen von neutralen Strontiansalzen wird durch die Lösung des gewöhnlichen Borax in der Kälte die Verbindung $5\,(SrO, 2\,BO_3 + 2\,HO) + SrO, HO + 3\,HO$ gebildet (der Versuch ergab unerheblich weniger Strontian, als diese Formel erfordert). Bei verschiedenen Temperaturen ist die Zusammensetzung der Verbindung:

$5\,(SrO, 2\,BO_3 + 2\,HO) + SrO, HO + 3\,HO$ bei 100°
$5\,(SrO, 2\,BO_3 + HO) + SrO, HO$ bei 200°
$5\,(SrO, 2\,BO_3 + \frac{1}{2}\,HO) + SrO, HO$ bei 300°
$5\,(SrO, 2\,BO_3) + SrO$ oder vielmehr $3\,SrO, 5\,BO_3$ geglüht.

In der Kochhitze wird der Verbindung etwas Borsäure entzogen.

Da die Verwandtschaft zwischen der Borsäure und der Magnesia nur gering ist, können die Niederschläge aus Auflösungen der schwefelsauren Magnesia durch einfach- oder durch zweifach-borsaures Natron sehr verschieden zusammengesetzt seyn. Durch einfach-borsaures Natron entsteht in der Kälte nur ein sehr geringer Niederschlag, wahrscheinlich eine Mengung von zweifach-borsaurem Natron mit borsaurer Magnesia und vielem Magnesiahydrat; bei dem Sieden entsteht ein starker Niederschlag, der nach dem Auswaschen einfach-borsaures Natron, borsaure Magnesia und sehr viel Magnesiahydrat enthält. Die Auflösung des zweifach-borsauren Natrons giebt mit der der schwefelsauren Magnesia in der Kälte keinen Niederschlag, bei dem Erhitzen einen Niederschlag, der sich beim Erkalten allmälig wieder löst. Aus der Auflösung kann ein krystallisirtes Doppelsalz erhalten werden,

+ 3 (CuO, HO). Bei heifsen verdünnten Lösungen wird durch die grofse Menge Wasser so viele Borsäure entzogen, dafs der Niederschlag nach dem Auswaschen die Zusammensetzung (CuO, BO_3 + HO) + 10 CuO + 8 HO hat. Wird bei verdünnten Lösungen das Kochen noch einige Zeit hindurch fortgesetzt, so kann man endlich einen Niederschlag erhalten, aus welchem alle Borsäure entfernt ist und der wesentlich aus 10 CuO + 3 HO besteht.

Endlich hat Rose noch von den Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit dem Kobaltoxydul, dem Nickeloxydul, dem Zinkoxyd und dem Cadmiumoxyd *) die Niederschläge untersucht, welche gewöhnlicher Borax in den Auflösungen der schwefelsauren Salze dieser Basen hervorbringt.

Das borsaure Kobaltoxydul, durch Fällung der Lösungen gleicher Atomgewichte von Borax und schwefelsaurem Kobaltoxydul in der Kälte dargestellt, löst sich etwas in Wasser; mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet hat es im Wesentlichen die Zusammensetzung 2 (CoO, BO_3, HO) + CoO, HO + HO.

Das borsaure Nickeloxydul, in derselben Weise dargestellt, hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung 2 (NiO, BO_3, HO) + NiO, HO + 2 HO. Der nicht ausgewaschene, sondern nur zwischen Fliefspapier geprefste Niederschlag ist wesentlich NiO, BO_3 + 2 HO. Werden die Salzlösungen siedend gemischt und das Sieden noch einige Zeit fortgesetzt, so enthält der nicht ausgewaschene, sondern nur zwischen Fliefspapier ausgeprefste Niederschlag nur halb so viel Borsäure im Vergleich zu dem Nickeloxydul, als der aus kalten Lösungen erhaltene Niederschlag.

---

*) Berliner Acad. Berichte 1852, 614.

Auch die aus schwefelsaurem Zinkoxyd und gewöhnlichem Borax kalt bereitete Fällung ist, wenn nur zwischen Fliefspapier getrocknet, einfach-borsaures Zinkoxyd; nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aber im Wesentlichen 4 (ZnO, BO_3, HO) + 5 (ZnO, HO). Der siedend bereitete Niederschlag hat, nicht ausgewaschen, sondern nur zwischen Fliefspapier gepreſst, dieselbe Zusammensetzung, ist aber gemengt mit basisch-schwefelsaurem Zinkoxyd und etwas schwefelsaurem Natron.

In dem nicht ausgewaschenen, kalt bereiteten Niederschlag aus Auflösungen von schwefelsaurem Cadmiumoxyd und Borax ist etwas mehr Borsäure enthalten, als dem einfach-sauren Salze entspricht. Der nicht ausgewaschene, siedend bereitete Niederschlag ist hingegen 2 (CdO, BO_3, HO) + CdO, HO, enthält aber aufser schwefelsaurem Natron auch noch unlösliches basisch-schwefelsaures Cadmiumoxyd.

Ueber die directe Bildung von Wasserstoffsäuren mittelst poröser Substanzen.

Corenwinder*) theilt folgende Beobachtungen über die directe Bildung von Wasserstoffsäuren unter dem Einfluſs von Platinschwamm oder Bimsstein mit. Läſst man Joddampf durch Platinschwamm absorbiren und leitet dann Wasserstoffgas über diesen in einem Glasrohr mäſsig erwärmten Platinschwamm, so bildet sich augenblicklich *Jodwasserstoffsäure***).

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIV, 77.

**) Auf die directe Vereinigung von Joddämpfen und Wasserstoff durch

Besser ist es, das Zuleitungsrohr für den Wasserstoff durch einen Kork etwa 1 Decimeter weit in die Röhre hineingehen zu lassen, welche in ihrem übrigen Theile Platinschwamm enthält, und in die Röhre, da wo das Zuleitungsrohr in sie hineinragt, Jod zu bringen; wenn der Apparat mit Wasserstoff gefüllt ist, wird der Platinschwamm auf 300 bis 400° erhitzt, und dann das Jod erwärmt, so dafs die langsam zu entwickelnden Dämpfe desselben gleichzeitig mit dem Wasserstoff auf den Platinschwamm einwirken. Den gebildeten Jodwasserstoff kann man zur Beseitigung von etwas unverbunden mit übergerissenem Jod zuerst durch etwas Schwefelkohlenstoff leiten, und dann durch Wasser absorbiren lassen; aus der so entstehenden Auflösung läfst sich die geringe Menge mit übergegangenen Schwefelkohlenstoffs durch Erwärmen bis zum Sieden austreiben. — Bei gleichzeitiger Einwirkung von Bromdampf und Wasserstoff auf mäfsig erwärmten Platinschwamm wird *Bromwasserstoff* gebildet. — Bei gleichzeitiger Einwirkung von Schwefeldampf und Wasserstoff auf Bimssteinstücke, die in einem Glasrohr auf etwa 400° erhitzt sind, bildet sich reichlich *Schwefelwasserstoff*. — Unter denselben Umständen wird auch *Selenwasserstoff* direct gebildet. — Phosphor und Wasserstoff wirken bei dem Ueberleiten über Bimsstein, der allmälig bis zum Rothglühen erhitzt wird, nicht auf einander ein.

Ueber die Schwefelverbindungen des Siliciums, Borons, Magnesiums und Aluminiums.

Fremy*) hat durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Sauerstoffverbindungen mehrere den letzteren correspon-

Platinschwamm bei gewöhnlicher Temperatur machte schon früher Blundell (Pogg. Ann. II, 216) aufmerksam. D. R.

*) Compt. rend. XXXV, 27.

direnden Schwefelverbindungen dargestellt. So erhielt er *Schwefelsilicium*, indem er Schwefelkohlenstoffdampf über ein Gemenge von Kohle und gelatinöser Kieselerde streichen liefs, das zu Kügelchen geformt in einer Porcellanröhre bis zum Rothglühen erhitzt war. Das Schwefelsilicium condensirt sich in der Röhre in Form von weifsen seideartigen Nadeln, die wenig flüchtig sind, aber von andern Dämpfen leicht mit weggerissen werden. Bei dem Erhitzen des Schwefelsiliciums in einem Strom von feuchter Luft zersetzt es sich, und bildet seideartige Krystalle von wasserfreier Kieselerde. Mit Wasser in Berührung zersetzt sich das Schwefelsilicium unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Kieselerde, die vollständig im Wasser gelöst bleibt und sich daraus erst beim Abdampfen der Flüssigkeit ausscheidet; Fremy glaubt, dafs sich auf diese Weise die Bildung der kieselerdehaltigen Schwefelwasser erklären lasse. — *Schwefelboron* und *Schwefelaluminium* wurden in derselben Weise, wie das Schwefelsilicium, dargestellt, und zersetzen sich gleichfalls in Berührung mit Wasser. — *Schwefelmagnesium* wurde durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über reine Magnesia erhalten; der Zusatz von Kohle erwies sich hier nicht als nützlich. Das Schwefelmagnesium ist krystallisirbar und löslich in kaltem Wasser; die Lösung entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Schwefelwasserstoff, aber beim Erhitzen bis zum Sieden tritt Aufbrausen durch Schwefelwasserstoffentwicklung ein und gleichzeitig scheidet sich Magnesia ab.

Ueber kohlensaure Salze.

H. Sainte-Claire Deville*) hat über die einfach-kohlensauren Metalloxyde und die kohlensauren Ammoniak-Doppelsalze Untersuchungen angestellt, welche sich seinen früheren **) über kohlensaure Doppelsalze anschliefsen. Den neuen Mittheilungen entnehmen wir folgende Resultate.

Bei der Zersetzung von Metallsalzen durch zweifach-kohlensaure Alkalien verhält sich das zweifach-kohlensaure Kali ganz anders als das zweifach-kohlensaure Natron. Das zweifach-kohlensaure Kali verbindet sich stets mit den kohlensauren Metallsalzen, die sich in seiner Auflösung bilden. Das zweifach-kohlensaure Natron hingegen verbindet sich mit den in ihm gebildeten kohlensauren Metallsalzen nicht. Das zweifach-kohlensaure Ammoniak verhält sich in den meisten Fällen dem zweifach-kohlensauren Kali entsprechend; in einzelnen Fällen indefs, z. B. in Beziehung auf Zinkoxyd und Nickeloxydul, verhält es sich wie das zweifach-kohlensaure Natron.

Kohlensaures Kobaltoxydul. — Läfst man in einem verschlossenen Gefäfse salpetersaures Kobaltoxydul auf eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron einwirken, so entweicht anfangs keine Kohlensäure; der zuerst sich bildende amorphe Niederschlag wird nach und nach zu einer Masse kleiner blafsrother Krystalle, die um einen durch eine Kohlensäureblase gebildeten Mittelpunkt strahlenförmig gruppirt sind. Unter dem Mikroscop scheinen die Krystalle aus langen an den Enden zugeschärften Prismen zu bestehen. Sie sind unveränderlich an der Luft, aber schon bei wenig erhöhter Temperatur, der des heifsen

*) Ann. chim. phys. [3] XXXV, 438.

**) Diese Annalen, LXXX, 245.

Wassers z. B., wird ein Theil der darin enthaltenen Kohlensäure ausgetrieben; bei stärkerem Erhitzen wird Wasser entwickelt, und es bleibt zuletzt nur Kobaltoxydul zurück, wenn das Erhitzen in Stickgas vorgenommen wurde, um eine höhere Oxydation des Stickstoffs zu vermeiden. Bei der Analyse ergab sich die Zusammensetzung :

	gefunden			berechnet
Wasser	47,4	47,3	6 HO	47,6
Kohlensäure . .	19,6	19,4	CO_2	19,4
Kobaltoxydul . .	33,0	33,3	NiO	33,0
	100,0	100,0		100,0

Die eben beschriebene Verbindung bildet sich nur bei niedriger Temperatur, bei Winterkälte. Bei 20 bis 25° erleidet sie in der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildete, eine Umwandlung; die Krystalle verschwinden und an ihrer Stelle findet sich ein violettrothes, sehr dichtes Pulver, in welchem 9,1 pC. Wasser, 31,0 Kohlensäure und 59,9 Kobaltoxydul gefunden wurden, am nächsten der Formel 3 (CoO, CO_2) + 2 HO entsprechend.

Kohlensaures Nickeloxydul. — Zweifach-kohlensaures Natron wirkt auf salpetersaures Nickeloxydul in derselben Weise ein, wie auf salpetersaures Kobaltoxydul; nur ist das kohlensaure Nickeloxydul schwieriger frei von Natronsalz zu erhalten. Die Form desselben scheint unter dem Mikroscop betrachtet ein Rhomboëder oder ein schief-rhombisches Prisma zu seyn. Es verliert leicht einen Theil seines Wassergehalts, aber die anderen Bestandtheile bleiben im Verhältnifs des einfach-kohlensauren Salzes. Der Wassergehalt schwankt zwischen 5 und 6 Aeq.; Deville entscheidet sich für die letztere Zahl. Die Zusammensetzung ergab sich :

	gefunden				berechnet			
Wasser	44,9	46	45,1	45,4	5 HO	43	6 HO	47,6
Kohlensäure	20,1	19	19,9	20,4	CO_2	21	CO_2	19,4
Nickeloxydul	35,0	35	35,0	34,2	NiO	36	NiO	33,0
	100,0	100	100,0	100,0		100		100,0

Kohlensaures Zinkoxyd. — Die Einwirkung des zweifach-kohlensauren Natrons auf die Zinkoxydsalze ist der auf Kobaltoxydul und Nickeloxydul nicht vergleichbar. In dem Augenblick, wo Lösungen von salpetersaurem Zinkoxyd und zweifach-kohlensaurem Natron gemischt werden, tritt eine reichliche Gasentwicklung ein, und der amorphe Niederschlag besteht aus einer Verbindung von Wasser und Kohlensäure mit Zinkoxyd. Später vereinigt sich diese mit dem kohlensauren Alkali, unter Bildung eines von Deville schon früher *) beschriebenen Doppelsalzes.

Kohlensaures Zinnoxydul. — Eine krystallisirbare Verbindung von Kohlensäure und Zinnoxydul läfst sich in folgender Weise erhalten. Man füllt eine Flasche mit concentrirter Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron, setzt einige Stücke krystallisirtes Zinnchlorür hinzu, und verkorkt die Flasche, nachdem ein Theil der Kohlensäure sich entwickelt hat. Nach einigen Tagen scheidet sich das kohlensaure Salz in Form eines schweren krystallinischen Pulvers ab, welches unter dem Mikroscop kleine Warzen mit glänzenden Krystallflächen zeigt. Das kohlensaure Zinnoxydul zersetzt sich rasch unter gelber Färbung an der Luft, unter schwarzer Färbung in Wasser, welches zweifach-kohlensaures Natron enthält; diese schwarze Substanz bildete sich nur einmal, und schien krystallinisch zu seyn. Die Zusammensetzung ergab sich:

	gefunden			berechnet
Kohlensäure	13,8	13,4	CO_2	14,2
Zinnoxydul	86,2	86,6	2 SnO	85,8
	100,0	100,0		100,0

Kohlensaure Ammoniakdoppelsalze.

Deville hebt hervor, dafs im Allgemeinen für jedes der von ihm früher beschriebenen Kalidoppelsalze ein

*) Diese Ann. LXXX, 251.

entsprechendes Ammoniakdoppelsalz existirt; dafs es aber einzelne Ammoniakdoppelsalze giebt, für welche er die entsprechenden Kalidoppelsalze nicht erhalten konnte. Die kohlensauren Ammoniakdoppelsalze entstehen und erhalten sich nur bei niedriger Temperatur, nicht im Sommer.

Kobaltverbindungen. — Läfst man den Niederschlag, der auf Zusatz von salpetersaurem Kobaltoxydul zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung von überschüssigem gewöhnlichem anderthalbfach - kohlensaurem Ammoniak entsteht, mit letzterer Flüssigkeit zusammen, so verwandelt er sich allmälig in eine Menge kleiner rother Prismen, die um mehrere Punkte strahlenförmig geordnet sind. Bei niedriger Temperatur erhält sich das Salz lange in der Flüssigkeit, in der es sich bildete, und an der Luft. Die Zusammensetzung ergab sich der Formel $CoO, CO_2 + NH_4O, CO_2 + 4\ HO$ entsprechend:

	gefunden			berechnet
Wasser . . .	31,6	31,6	5 HO	31,4
Kohlensäure .	30,5	30,0	$2\ CO_2$	30,7
Ammoniak . .	11,8	11,5	NH_3	11,8
Kobaltoxydul .	26,1	26,9	CoO	26,1
	100,0	100,0		100,0

Mischt man bei verschiedenen Temperaturen salpetersaures Kobaltoxydul und zweifach-kohlensaures Ammoniak, so erhält man zwei im Wassergehalt verschiedene Doppelsalze. Bei 15 bis 18° bildet sich ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $2\ (CoO, CO_2) + NH_4O, 2\ CO_2 + 9\ HO$; es ist eine rothe glimmerartige, sehr glänzende Substanz, die sich an der Luft leicht verändert und unter Ammoniakverlust zu einem braunen Pulver wird; die Zusammensetzung ergab sich:

	gefunden			berechnet
Wasser . . .	34,3	33,8	10 HO	33,3
Kohlensäure .	31,9	31,8	$4\ CO_2$	32,6
Ammoniak . .	6,2	6,3	NH_3	6,3
Kobaltoxydul .	27,6	28,1	2 CoO	27,8
	100,0	100,0		100,0

Bei 0° bildet sich ein Doppelsalz von der Zusammensetzung 2 (CoO, CO_2) + NH_4O, 2 CO_2 + 12 HO in hellrothen glimmerartigen Blättchen, welches noch veränderlicher ist; es verliert sehr rasch Wasser und Ammoniak, und oxydirt sich dabei höher. Die Analyse ergab die Resultate:

	gefunden			berechnet
Wasser . . .	39,4	38,8	13 HO	39,3
Kohlensäure .	28,8	30,6	4 CO_2	29,6
Ammoniak . .	5,8	5,9	NH_3	5,7
Kobaltoxydul .	26,0	26,0	2 CoO	25,3
	100,0	100,0		100,0

Nickelverbindungen. — Unter dem Einflufs von überschüssigem zweifach-kohlensaurem Ammoniak verwandelt sich der durch salpetersaures Nickeloxydul hervorgebrachte Niederschlag allmälig, zuerst zu dem oben erwähnten wasserhaltigen einfach-kohlensauren Nickeloxydul, dann zu einem ammoniakhaltenden Doppelsalz. Beide Umwandlungsproducte finden sich gewöhnlich zusammen, und lassen sich daran unterscheiden, dafs bei der Behandlung mit kaltem Wasser während längerer Zeit die Oberflächen der Krystalle des Doppelsalzes angegriffen werden, während das einfach-kohlensaure Salz unverändert und durchsichtig bleibt. Das Doppelsalz wurde rein erhalten, indem Deville den durch salpetersaures Nickeloxydul in einem grofsen Ueberschufs von zweifach-kohlensaurem Ammoniak hervorgebrachten Niederschlag mit der Flüssigkeit während eines ganzen Sommers in einem Keller zusammen stehen liefs; es fanden sich darin apfelgrüne Krystalle von der Zusammensetzung 2 (NiO, CO_2) + NH_4O, 2 CO_2 + 9 HO:

	gefunden		berechnet
Wasser . . .	32,6	10 HO	33,3
Kohlensäure .	31,6	4 CO_2	32,6
Ammoniak . .	6,7	NH_3	6,3
Nickeloxydul .	29,1	2 NiO	27,8
	100,0		100,0

Magnesiaverbindungen. — Zweifach-kohlensaures Ammoniak giebt mit Magnesiasalzen leicht-zersetzbare Producte, die sich zuletzt unter Verlust von Wasser und Ammoniak in ein Doppelsalz aus zwei neutralen Salzen verwandeln. Das zuerst, bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von zweifach-kohlensaurem Ammoniak sich bildende Product ist ein körnig-krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $2\ (MgO,\ CO_2) + NH_4O,\ 2\ CO_2 + 9\ HO$:

	gefunden		berechnet
Wasser . . .	39,5	10 HO	38,8
Kohlensäure .	35,9	4 CO_2	36,1
Ammoniak . .	7,3	NH_3	7,3
Magnesia . .	17,3	2 MgO	17,8
	100,0		100,0

Das zweite Product wurde fast unter denselben Umständen, aber bei einer sehr niedrigen Temperatur erhalten; es ist ein weifses glimmerartiges Salz, welches unter dem Mikroscop Anzeigen doppelter Strahlenbrechung zu erkennen giebt; es verliert leicht seinen Wassergehalt, und entwickelt nach dem Trocknen Ammoniak. Die Analyse entsprach nahezu der Formel $2\ (MgO,\ CO_2) + NH_4O,\ 2\ CO_2 + 12\ HO$:

	gefunden		berechnet
Wasser . . .	44,9	13 HO	46,1
Kohlensäure .	33,1	4 CO_2	32,4
Ammoniak . .	6,5	NH_3	6,3
Magnesia . .	15,8	2 MgO	15,2
	100,0		100,0

Das zweifach-kohlensaure Ammoniak verbindet sich nicht mit kohlensaurem Zinkoxyd, sondern verwandelt letzteres in amorphes pulverförmiges neutrales Salz, welches schon dem Aussehen nach von dem zuerst in der Flüssigkeit sich bildenden mehr gallertartigen Niederschlag verschieden ist und die Zusammensetzung $2\ (ZnO,\ CO_2) + HO$ hat:

	gefunden		berechnet
Wasser . . .	7,5	HO	6,7
Kohlensäure .	31,6	2 CO_2	32,8
Zinkoxyd . .	60,9	2 ZnO	60,5
	100,0		100,0

Kohlensaures Kupferoxyd verbindet sich nicht mit zweifach-kohlensaurem Ammoniak, in welchem es sich jedoch unter Entwicklung von Kohlensäure auflöst.

Zinnverbindungen. — Die Zinnoxydulsalze entwickeln bei dem Zusammenbringen mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Ammoniak eine reichliche Menge von Kohlensäure. Ein Doppelsalz läfst sich in der Art darstellen, dafs man eine Flasche zur Hälfte mit einer gesättigten Lösung von zweifach-kohlensaurem Ammoniak füllt, einige Krystalle von Zinnchlorür zusetzt, nach dem Entweichen eines Theils der Kohlensäure die Flasche verschliefst und dieselbe umgedreht und mit der Mündung in Wasser tauchend stehen läfst. Am andern Tage findet sich unten eine Schichte weifser seideartiger Krystalle, welche kleine hexagonale Prismen zu sein scheinen. Sie werden durch kaltes Wasser und durch sehr schwache Erwärmung zu Wasser, Ammoniak, Kohlensäure und schwarzem Zinnoxydul zerlegt; bei raschem Erhitzen bilden sich dieselben flüchtigen Producte, aber der Rückstand ist olivenfarbig. Das Doppelsalz hat die Zusammensetzung 2 SnO, CO_2 + NH_4O, 2 CO_2 + 3 HO:

	gefunden			berechnet
Wasser . .	14,9	14,8	4 HO	13,9
Kohlensäure	25,2	24,3	3 CO_2	25,3
Ammoniak .	6,5	6,5	NH_3	6,5
Zinnoxydul	53,4	54,4	2 SnO	54,3
	100,0	100,0		100,0

Unter denselben Umständen erhält man aus Zinnoxydulsalzen und zweifach-kohlensaurem Kali eine Verbindung in

weifsen asbestartigen Nadeln von ähnlicher Zusammensetzung, wie die vorhergehende, bis auf den Wassergehalt, und ähnlichen chemischen Eigenschaften. Die Zusammensetzung des Kalidoppelsalzes ist $2\,SnO,\,CO_2 + KO,\,2\,CO_2 + 2\,HO$:

	gefunden			berechnet
Wasser . . .	7,1	7,0	2 HO	6,6
Kohlensäure .	15,6	16,3	2 CO_2	16,1
Kohlens. Kali .	24,7	76,7	KO, CO_2	25,4
Zinnoxydul .	52,6		2 SnO	51,9
	100,0	100,0		100,0

Ueber eine neue Verbindung des höchsten Schwefelchlorids mit der Schwefelsäure.

H. Rose hatte früher *) eine Verbindung $SCl_3 + 5\,SO_3$ dargestellt; später wurde durch Regnault **) eine Verbindung $SCl_3 + 2\,SO_3$ bekannt. Diesen beiden Verbindungen hat jetzt H. Rose ***) die Kenntnifs einer dritten, aus denselben Bestandtheilen in anderen Verhältnissen zusammengesetzten hinzugefügt. Als er einst Chlorschwefel mit Chlorgas möglichst gesättigt hatte, liefs er denselben einen grofsen Ueberschufs von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren, so dafs sich endlich ein Theil von dieser aus der Auflösung krystallinisch ausschied, und verschlofs dann sogleich die Flasche luftdicht. Nach längerer Zeit hatte sich auch der flüssige Theil vollständig in glänzende Krystalle von weifser Farbe und von Seidenglanz verwandelt, welche sich selbst

*) Pogg. Ann. XLIV, 291.

**) Ann. chim. phys. [2] LX, 170 u. LXXI, 445.

***) Pogg. Ann. LXXXV, 510.

während der heifsen Sommermonate mehrere Jahre hindurch unverändert erhielten. Die Flasche war 17 Jahre hindurch aufbewahrt worden. Am Boden derselben hatte sich eine geringe Menge einer flüssigen Mutterlauge gebildet, aber von dem Stöpsel bis fast zum Boden war dieselbe mit strahlenförmigen, denen des Mesotyps ähnlichen Krystallen angefüllt. Beim Oeffnen der Flasche rauchte die Verbindung so stark wie wasserfreie Schwefelsäure, und explodirte auf Wasser geworfen wie diese; die Auflösung enthielt Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Die krystallisirte Verbindung zeigte sich zusammengesetzt :

	gefunden I.	gefunden II.		berechnet
Schwefel . .	36,09	36,37	31 S	37,60
Chlor . . .	7,20	7,93	3 Cl	8,03
Sauerstoff . .	—	—	90 O	54,37
				100,00

wonach Rose dafür die Formel $SCl_3 + 30\ SO_3$ aufstellt. Er spricht sich gegen die Ansicht aus, die derartigen Verbindungen als Schwefelsäure zu betrachten, worin ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor vertreten sey, da man dann die neue Verbindung durch die unwahrscheinliche Formel $SO_{23\frac{1}{3}}\ Cl_{3\frac{1}{3}}$ ausdrücken müfste.

Zersetzung des Ammoniaks durch Hitze.

Bonet y Bonfill*) beobachtete, dafs das Ammoniakgas schon bei einer etwas unter der Rothglühhitze liegenden Temperatur vollständig zu Stickgas und Wasserstoffgas zersetzt wird, wenn man es durch eine mit Aetzkalk gefüllte und

*) Ann. chim. phys. [3] LXXVI, 225.

erhitzte Porcellanröhre leitet. Er schlägt vor, das Wasserstoffgas für solche Fälle, wo andere Beimengungen als Stickgas nachtheilig seyn können, durch diese Zerlegung des Ammoniakgases darzustellen.

Ueber die Identität des Donariums mit dem Thorium.

Die von Bergemann *) angekündigte Entdeckung eines neuen Metalls, des *Donariums*, in dem als *Orangit* bezeichneten Mineral aus dem Zirkonsyenit von Brevig in Norwegen hat sich nicht bestätigt.

Damour **) hat den Orangit gleichfalls untersucht; das spec. Gewicht desselben fand er = 5,19. Er bemerkte, dafs die von Bergemann für das daraus dargestellte Donaroxyd angegebenen Eigenschaften fast durchgängig mit den von Berzelius für die Thorerde gefundenen übereinstimmen, mit Ausnahme des spec. Gewichts (Bergemann fand 5,576 für das von ihm sogenannte Donariumoxyd, Berzelius 9,402 für die Thorerde) und der Farbe, welche nach Bergemann bei dem geglühten Donaroxyd roth ist.

Damour fand das spec. Gewicht der aus dem Orangit dargestellten Erde 9,366; die rothe Farbe von Bergemann's Donaroxyd rührt nach ihm von einem Gehalt an Bleioxyd und Uranoxyd her; er erklärt das Donariumoxyd und die Thorerde für identisch.

Damour fand in dem Orangit :

*) Diese Annalen LXXX, 267.

**) Compt. rend. XXXIV, 685.

		Sauerstoff		Verhältnifs
Kieselsäure	17,52		9,10	3
Thorerde	71,65	8,48		
Kalk	1,59	0,45	8,99	3
Bleioxyd	0,88	0,06		
Uranoxyd	1,13			
Manganoxyd	0,28			
Eisenoxyd	0,31			
Magnesia	Spuren			
Thonerde	0,17			
Kali	0,14			
Natron	0,33			
Wasser und Spuren von Kohlensäure	6,14		5,46	2
	100,14			

Er drückt, indem er den Kalk und das Bleioxyd mit der Thorerde zusammenfafst, die Zusammensetzung des Minerals durch die Formel 3 ThO, SiO_3 + 2 HO aus *); Berzelius hatte in dem Thorit 1 HO mehr angenommen. Damour glaubt, dafs der s. g. Orangit doch mit Berzelius' Thorit identisch sey, und dafs für das Mineral der letztere Name beizubehalten sey.

Auch Berlin **) hält es für wahrscheinlich, dafs der s. g. Orangit nur eine reinere Art Thorit sey, und die aus demselben dargestellte Erde erkannte auch er als Thorerde. Er fand in dem s. g. Orangit:

		Sauerstoff
Kieselsäure	17,78	9,23
Thorerde	73,29	8,69
Kalkerde	0,92	
Oxyde von Uran, Eisen, Zinn und Vanadin . .	0,96	
Glühverlust (Wasser) .	7,12	6,23

*) Bergemann's Analyse vergl. in diesen Annalen, LXXX, 268; er hatte, für das Donarium die Zusammensetzung Do_2O_3 annehmend, die Formel Do_2O_3, SiO_3 + 2 HO aufgestellt.

**) Pogg. Ann. LXXXV, 555.

und stellt hiernach gleichfalls die Formel $3\,ThO, SiO_3 + 2\,HO$ auf. Er fand noch für die Thorerde, dafs die durch Glühen des oxalsauren Salzes dargestellte, sehr fein zertheilte sich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure allmälig auflöst, während die durch Glühen des Hydrats erhaltene in Säuren völlig unlöslich ist.

Bergemann*) selbst hält das Donaroxyd im Wesentlichen für identisch mit der Thorerde; nur betrachtet er nicht, wie Damour, die von ihm als Donaroxyd bezeichnete Substanz als unreine Thorerde, sondern er ist der Ansicht, jene Substanz sey Thorerde in einem höheren Grad von Reinheit, als diese bisher dargestellt wurde, und die Differenzen in den Angaben über die Eigenschaften seyen dadurch begründet, dafs der bisher für reine Thorerde gehaltene Körper kalihaltig sey. Er analysirte Thorit, von 4,686 sp. G., und fand darin

Kieselsäure	. . .	19,215 pC.
Thorerde	. . . .	56,997 „
Wasser	. . . .	9,174 „

nebst unbestimmten Mengen von Eisen, Mangan und Kalk und Spuren von Blei, Uran und Zinn. Zur Darstellung der Thorerde behandelte er nach Trennung der Kieselsäure und Beseitigung der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalloxyde die chlorwasserstoffsaure Auflösung in folgender Weise. Zu der Auflösung wurde Ammoniak gesetzt, und dadurch Thorerde, Eisen, Uran u. s. w. gefällt, dagegen der Kalk beseitigt. Der ausgesüfste Niederschlag wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung neutral gemacht, concentrirt und mit einer siedend gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali versetzt, wo schwefelsaures Thorerde-Kali niederfiel. Aus dem mit concentrirter Lösung von

*) Pogg. Ann. LXXXV, 558.

schwefelsaurem Kali ausgewaschenen Doppelsalz wurde nach dem Auflösen in heifsem, mit einigen Tropfen Chlorwasserstoff angesäuertem Wasser die Thorerde theils mit Kali, theils mit Ammoniak ausgefällt. Die mit Kali ausgefällte Thorerde wurde bei dem Trocknen gelblich und zeigte die von Berzelius angegebenen Eigenschaften, namentlich dafs sie sich mittelst Kalium nicht reduciren liefs; es konnte aber ein Kaligehalt darin nachgewiesen werden. Die mit Ammoniak gefällte Thorerde wurde bei dem Entwässern roth, und zeigte die von Bergemann für das s. g. Donaroxyd angegebenen Eigenschaften, liefs sich auch mittelst Kalium leicht reduciren. Das spec. Gewicht der rothen Thorerde fand Bergemann = 8,975.

Ueber Krystalle im Glas.

Leydolt*) fand, dafs alle von ihm untersuchten Glasarten eine gröfsere oder geringere Anzahl vollkommen deutlicher, regelmäfsig ausgebildeter und durchsichtiger Krystalle enthalten, welche in die amorphe Masse eingeschlossen sind. Um sie sichtbar zu machen, braucht man nur flufssaures Gas mit Wasserdämpfen auf das Glas einwirken zu lassen, wo die Krystalle weniger angegriffen werden als die sie einschliefsende amorphe Masse. Am besten stellt man einen Glasstreif geneigt in die Mischung von Schwefelsäure und Flufsspath, wo die Krystalle oberhalb der Flüssigkeit auf der derselben zugekehrten Seite des Glasstreifs sichtbar werden. Die auf dem Glas so entstehenden Zeichnungen lassen sich galvanoplastisch copiren.

*) Compt. rend. XXXIV, 565. Ausführlich und mit Abbildungen in den Berichten der Wiener Academie VIII, 261.

Ueber antimonsaure Salze.

L. Heffter*) hat über die antimonsauren Salze zahlreiche Versuche angestellt.

Er fand zunächst, dafs bei Zersetzung von antimonsauren Salzen mittelst starker Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen der geglühten Masse mit starkem Weingeist keineswegs reine Antimonsäure zurückbleibt, sondern dafs der Rückstand stets erhebliche Mengen der Basis des angewendeten antimonsauren Salzes zurückhält, die durch Behandlung mit Salpetersäure nicht zu entfernen sind. Auch bei der Auflösung von antimonsauren Salzen in starker Salzsäure und Ausfällen der Antimonsäure mittelst Wasser hält diese noch von der Basis des Salzes, bis zu 1 pC., zurück. Die stärksten Säuren entziehen der Antimonsäure diesen Gehalt an Basis nicht, selbst nicht Schwefelsäure, wenn sie mit der unreinen Antimonsäure bis zur anfangenden Verflüchtigung erhitzt wird.

Die Bestimmung der Antimonsäure in antimonsauren Salzen läfst sich mithin auf diese Weise nicht genau ausführen. Heffter bediente sich zu dieser Bestimmung bei seinen Untersuchungen der Umwandlung der Antimonsäure in Schwefelantimon. Dieses reducirte er nach H. Rose's Methode in Wasserstoffgas und wog das Antimon; oder er erhitzte es in einer Atmosphäre von Kohlensäure und wog es als reines Schwefelantimon SbS_3, oder er setzte es längere Zeit (bei 2 Grm. Substanz 24 Stunden lang) einer Temperatur von 200 bis 230° aus, und wog es dann gleichfalls als Schwefelantimon SbS_3.

Antimonsaures Natron bereitete Heffter durch Versetzen des Waschwassers des durch Verpuffung mit Salpeter erhal-

*) Pogg. Ann. LXXXVI, 416.

tenen antimonsauren Kalis mit einem Natronsalz. Die sich ausscheidenden Krystalle, zu dünnen Tafeln zusammengewachsene Individuen, ergaben, über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet, 12,59 bis 12,77 pC. Natron, 63,20 bis 63,81 pC. Antimonsäure, 23,54 bis 23,71 pC. Wasser; der Sauerstoff der Säure war in ihnen nicht das 5fache, sondern nur das 4,6 fache von dem Sauerstoff des Natrons. Auch antimonsaures Natron, welches aus Goldschwefel SbS_5 und Aetznatron dargestellt und aus dem siedend bereiteten, filtrirten wässerigen Auszug in Regulär-octaëdern krystallisirt war, ergab diese Zusammensetzung. Für dieses antimonsaure Natron stellt Heffter die Formel NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + 7 HO) auf, nach welcher sich 12,67 pC. Natron, 63,41 pC. Antimonsäure und 23,92 pC. Wasser berechnen; für das bei 200° getrocknete die Formel NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + 3 HO), für das bei 300° getrocknete die Formel NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + HO). Nach dem Glühen mit Säuren übergossen, entwickelt dieses antimonsaure Natron Kohlensäure, was es im ungeglühten Zustande nicht thut; es wird bei dem Glühen eine gewisse Menge Natron frei, und das nach dem Glühen mit kaltem Wasser ausgewaschene Salz hat die Zusammensetzung NaO, SbO_5.

Antimonsaures Kali, durch Detonation von 1 Th. fein gepulvertem Antimon mit 3 Th. Salpeter und sorgfältiges Auswaschen dargestellt, ergab die schon früher dafür gefundene Zusammensetzung KO, SbO_5 (gefunden wurden darin 21,21 und 21,29 pC. Kali, 78,79 und 78,71 pC. Antimonsäure). Beim längeren Kochen mit Wasser, wobei das Verdampfende ersetzt wurde, bildete es eine milchige Flüssigkeit; das darin enthaltene Ungelöste ergab 15,79 pC. Kali und 84,21 pC. Antimonsäure, entsprechend der Formel $2KO, 3SbO_5$; das im Wasser gelöste Salz ergab die Zusammensetzung KO, HO + 12 (KO, SbO_5 + 7 HO) (gefunden wurden 18,03 pC.

Kali, 59,57 pC. Antimonsäure, 22,40 pC. Wasser). Hiernach zerfällt das geglühte neutrale antimonsaure Kali durch Kochen mit Wasser in zwei Verbindungen, eine saure und eine basische : 15 (KO, SbO_5) = 2 KO, 3 SbO_5 + 13 KO, 12 SbO_5. Nach Heffter scheint auch der aus einer Auflösung von antimonsaurem Kali bei Zusatz von schwefelsaurem Kali und Kochen sich ausscheidende Niederschlag 2 KO, 3 SbO_5 zu seyn; und der Niederschlag, welcher durch Einleiten von Kohlensäuregas in eine Lösung von antimonsaurem Kali entsteht, ist nicht zweifach-saures Salz, sondern (über Schwefelsäure getrocknet) 2 KO, 3 SbO_5 + 10 HO (gefunden wurden darin 13,62 pC. Kali, 73,09 pC. Antimonsäure, 12,99 pC. Wasser). Das körnige antimonsaure Kali, dessen Zusammensetzung nach Fremy's Analysen durch die Formel KO, SbO_5 + 7 HO ausdrückbar erschien, hat nach Heffter eine dem basischen antimonsauren Kali und Natron analoge Zusammensetzung KO, HO + 12 (KO, SbO_5 + 7 HO).

Die folgenden Salze wurden durch Mischung einer siedend heifsen wässerigen Lösung von krystallisirtem antimonsaurem Natron (1 Theil des letzteren löst sich in etwa 350 Theilen siedenden Wassers; in kaltem Wasser ist es fast unlöslich) mit der Lösung eines anderen Salzes in wenig Wasser dargestellt. Die sich bildenden Niederschläge oder später ausscheidenden Krystalle enthalten alle etwas Natron. Ueber Schwefelsäure getrocknet geben diese Salze bei 100° ziemlich viel von dem noch darin enthaltenen Wasser ab; auf 200° erhitzt halten die meisten noch 2 Aeq. Wasser zurück, auf 300° erhitzt enthalten sie noch nahezu 1 Aeq. (oder $1^1/_{12}$ Aeq.) Wasser, welches sie erst beim Glühen unter Feuererscheinung verlieren.

Antimonsaurer Baryt, durch Fällung einer siedend heifsen Lösung von antimonsaurem Natron mit Chlorbaryum erhalten, scheidet sich als weifser flockiger Niederschlag ab (bei stark

überschüssigem Chlorbaryum entsteht kein Niederschlag, indem der antimonsaure Baryt im Chlorbaryum gelöst bleibt). Bei längerem Stehen der Flüssigkeit mit dem Niederschlag bei einer Temperatur unter 0° scheiden sich an den Wandungen des Gefäfses dünne Nadeln von antimonsaurem Baryt aus. Die Zusammensetzung des lufttrockenen amorphen Niederschlags ergab sich :

	I.	II.
Baryt	26,10	26,19
Natron	0,46	0,46
Antimonsäure . .	55,64	55,29
Wasser	17,80	17,80
	100,00	99,74

Indem Hefftér berechnet, wieviel andere Bestandtheile der gefundenen Menge Natron nach der Formel NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + 7 HO) zukommen, und diese sammt dem Natron abzieht, findet er für den Rest eine der Formel BaO, HO + 12 (BaO, SbO_5 + 6 HO) entsprechende Zusammensetzung, nach welcher letzteren Formel sich 27,03 pC. Baryt, 55,11 pC. Antimonsäure und 17,86 pC. Wasser berechnen.

Antimonsaurer Kalk scheidet sich bei dem Vermischen einer siedenden Lösung von antimonsaurem Natron mit Chlorcalcium als schneeweifser flockiger Niederschlag aus; Krystallbildung wurde selbst bei längerem Stehenlassen nicht bemerkt. Die Analyse ergab 12,10 pC. Kalk, 0,60 pC. Natron, 68,01 pC. Antimonsäure, 18,31 pC. Wasser, und Hefftér stellt für die Zusammensetzung des mit krystallisirtem Natronsalz vereinigten Kalksalzes die Formel CaO, HO + 12 (CaO, SbO_5 + 5 HO) auf, nach welcher sich 12,42 pC. Kalk, 68,91 pC. Antimonsäure, 18,67 pC. Wasser berechnen.

Antimonsaurer Strontian wurde ebenso dargestellt, und ist gleichfalls ein weifser amorpher Niederschlag, in welchem gefunden wurden :

	I.	II.
Strontian . .	19,31	19,20
Natron . . .	0,26	0,29
Antimonsäure	59,90	60,11
Wasser . .	19,80	19,80
	99,27	99,40

Für das mit krystallisirtem Natronsalz vereinigte Strontiansalz stellt Hęfftęr die Formel $SrO, HO + 12 (SrO, SbO_5 + 6 HO)$ auf, nach welcher sich berechnen 20,00 pC. Strontian, 60,42 pC. Antimonsäure, 19,58 pC. Wasser.

Antimonsaure Magnesia. — Nach dem Vermischen einer bei Siedehitze gesättigten Lösung von antimonsaurem Natron mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia bleibt anfänglich Alles klar, beim Erkalten scheiden sich farblose, glänzende, sehr harte Krystalle von antimonsaurer Magnesia ab. Diese sind niedrige reguläre sechsseitige Prismen mit geraden Endflächen. Zwei Analysen, mit Substanz von verschiedenen Bereitungen angestellt, ergaben :

	I.	II.
Magnesia . .	6,79	6,87
Natron . . .	0,50	0,20
Antimonsäure	55,88	55,98
Wasser . .	36,55	36,55
	99,72	99,60

Das mit krystallisirtem Natronsalz vereinigte Magnesiasalz hat die Zusammensetzung $MgO, HO + 12 (MgO, SbO_5 + 12 HO)$, wonach sich 7,26 pC. Magnesia, 56,43 pC. Antimonsäure, 36,31 pC. Wasser berechnen. Die Zusammensetzung des getrockneten Salzes ist :

bei 100° getr. $MgO, HO + 12 (MgO, SbO_5 + 4 HO)$
„ 200° „ $MgO, HO + 12 (MgO, SbO_5 + 2 HO)$
„ 300° „ $MgO, HO + 12 (MgO, SbO_5 + HO)$

Antimonsaures Nickeloxydul. — Wird eine siedend heifse Lösung von antimonsaurem Natron mit schwefelsaurem Nickel-

oxydul gefällt, so scheidet sich sogleich eine hellgrüne flockige Verbindung ab, nach einigen Tagen kleine, allmälig wachsende, dunklergrüne Krystalle, die mit dem Magnesiasalze isomorph sind, und deren Analyse ergab :

	I.	II.
Nickeloxydul .	12,31	12,26
Natron . . .	0,18	0,20
Antimonsäure	52,33	52,64
Wasser . .	34,90	34,90
	99,72	100,00

Nach der Formel NiO, HO + 12 (NiO, SbO_5 + 12 HO) berechnen sich 12,78 pC. Nickeloxydul, 53,07 pC. Antimonsäure, 34,15 pC. Wasser. Für höhere Temperaturen hat das Nickeloxydulsalz entsprechende Zusammensetzung, wie für das Magnesiasalz angegeben wurde.

Der amorphe Niederschlag von antimonsaurem Nickeloxydul ist heller grün und ergab 14,26 pC. Nickeloxydul, 1,00 pC. Natron, 65,01 pC. Antimonsäure, 19,38 pC. Wasser, wonach Heffter dem hier mit antimonsaurem Natron vereinigten Salze die Formel NiO, HO + 12 (NiO, SbO_5 + 6 HO) giebt. Bei 100° ist dieses Salz NiO, HO + 12 (NiO, SbO_5 + 3 HO).

Antimonsaures Kobaltoxydul bildet sich in derselben Weise, wie das Nickeloxydulsalz, als flockiger, schön rosenrother Niederschlag und später in Krystallen, die mit denen der beiden vorhergehenden Salze isomorph sind. Auch wurden die Zusammensetzungen für den krystallisirten Zustand und für höhere Temperaturen den bei dem Magnesiasalz angegebenen ganz entsprechend gefunden. Die Analyse der Krystalle *A* und des amorphen Salzes *B* ergaben :

	A	*B*
Kobaltoxydul .	12,67	13,37
Natron . . .	0,36	0,92
Antimonsäure	52,65	60,71
Wasser . .	34,37	24,45
	100,05	99,45

Für die Krystalle giebt Heffter die Formel CoO, HO + 12 (CoO, SbO_5 + 12 HO), wonach sich 12,7 pC. Kobaltoxydul, 53,0 pC. Antimonsäure, 34,3 pC. Wasser berechnen; für das amorphe Salz berechnet sich als der Analyse am besten entsprechend die Formel CoO, HO + 12 (CoO, SbO_5 + 7 HO), die jedoch Heffter für weniger wahrscheinlich hält, als die dem amorphen Nickeloxydul entsprechende.

Antimonsaures Zinkoxyd wurde durch Versetzen einer siedend heifsen Lösung von antimonsaurem Natron mit schwefelsaurem Zinkoxyd nur amorph erhalten; mit Wasser bis zur Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen zeigte es die Zusammensetzung *A*, nicht ausgewaschen, sondern nur auf Fliefspapier getrocknet, die Zusammensetzung *B* :

	A	*B*
Zinkoxyd	16,16	11,61
Natron	1,38	0,70
Antimonsäure . .	62,32	45,48
Wasser	20,50	42,02
Schwefels. Natron .	—	0,10
	100,36	100,00

In beiden Substanzen war weniger Antimonsäure enthalten, als den vorhergehenden Zusammensetzungsverhältnissen entspricht, und Heffter hat für diese Salze keine Formeln aufgestellt.

Ueber die Fluorsalze des Antimons.

Flückiger *) hat verschiedene Doppelverbindungen von Fluor mit Antimon und Alkalimetallen untersucht. Er theilt die von Bonsdorff und von Boullay entwickelte Ansicht, nur Verbindungen zweiter Ordnung seyen als Salze zu betrachten; das Chlor, das Brom u. a. seyen als dem Sauerstoff ähnliche Substanzen anzusehen, durch deren Vereinigung mit einem electronegativeren Element eine als Säure, durch deren Vereinigung mit einem electropositiveren Element eine als Basis fungirende Verbindung entstehe; ein Salz entstehe stets durch die Verbindung einer Säure mit einer Basis, aber der gemeinschaftliche Bestandtheil in der Säure und der Basis könne nicht nur Sauerstoff oder Schwefel, sondern auch Chlor, Brom, Jod, Fluor seyn. Zur Unterstützung dieser Ansicht hat nun Flückiger die salzartigen Verbindungen des Fluorantimons mit Fluorkalium, Fluornatrium, Fluorlithium und Fluorammonium untersucht, und dabei auch Versuche über die Verbindung des Antimons mit dem Fluor überhaupt angestellt.

Zur Darstellung des Fluorantimons $SbFl_3$ löst man am besten Antimonoxyd in wässeriger Flufssäure; das Oxyd löst sich in ziemlich concentrirter Säure sehr leicht und unter heftiger Wärmeentwicklung auf. Metallisches Antimon wird selbst von der stärksten Flufssäure nicht gelöst. Ebenso wenig erhält man Fluorantimon, wenn man ein Gemenge von Flufsspath, Antimon oder Antimonoxyd und Schwefelsäure in passenden Verhältnissen der Destillation unterwirft; das Destillat enthält wenig oder kein Antimon, wohl aber geht bei Anwendung von Antimon viel schweflige Säure über,

*) Pogg. Ann. LXXXVII, 245.

während sich im Halse der Platinretorte Schwefel sublimirt. Die Darstellung des Fluorantimons durch Destillation von Fluorquecksilber mit Antimon (welche Dumas anwendete) ist nicht empfehlenswerth.

Wird die Lösung von Antimonoxyd in Flufssäure, welche überschüssige Säure enthält, bei 70 bis 90° langsam verdunstet, so erhält man farblose durchsichtige Krystalle von nicht unbedeutender Gröfse, deren Grundform ein rectanguläres Octaëder des rhombischen Systems ist. Bei raschem Eindampfen einer Lösung von Fluorantimon erhält man Prismen, und bei sehr raschem Eindampfen und stetem Ueberschufs an Säure kleine Schüppchen.

Weder das Fluorantimon noch seine concentrirte Lösung raucht an der Luft. Die Krystalle sind sehr zerfliefslich, so dafs sie sich nicht trocknen lassen, auch nicht durch Pressen zwischen Fliefspapier; sie schmecken scharf sauer, hintennach styptisch; sie lösen sich leicht in Wasser und die Lösung läfst sich mit jeder beliebigen Menge Wasser ohne Trübung vermischen. Dampft man aber die Lösung ohne Zusatz von Säure ein, so scheidet sich bei einer gewissen Concentration ein unlösliches Pulver aus, wohl ein Oxychlorür, welches sich auf Zusatz von Flufssäure oder Salzsäure sogleich wieder löst. Die an der Luft zerfliefsenden Krystalle erleiden rasch dieselbe Zersetzung und lösen sich dann nicht mehr vollständig in Wasser. Bei einem Versuch, etwas von dem zwischen Fliefspapier rasch ausgepreſsten Fluorantimon in einer Platinretorte zu destilliren, ging selbst bei Rothglühhitze Nichts über, sondern im Retortenhals fanden sich dicke, harte, nach innen mit feinen Nadeln ausgekleidete, sehr zerfliefsliche Krusten, während in der Retorte viel Antimonoxyd zurückgeblieben war; bei Zutritt der Luft scheint somit hier Zersetzung einzutreten und das Fluorantimon sich nur theilweise zu verflüchtigen.

In einer rasch und möglichst gut getrockneten Probe kleiner Krystallschüppchen wurden 68,38 pC. Antimon gefunden; nach der Formel $SbFl_3$ berechnen sich 69,69 pC. Antimon und 30,31 pC. Fluor. — In einem durch den Einfluſs der Luft beim Auspressen zwischen Fliefspapier zersetzten Salze, welches dann nicht weiter zerfliefslich war, wurden 75,12 und 75,66 pC. Antimon und 15,09 pC. Fluor gefunden, nahe entsprechend der Formel $SbFl_3 + SbO_3$, nach welcher sich 76,30 pC. Antimon, 16,60 pC. Fluor und 7,10 pC. Sauerstoff berechnen; dieselbe Verbindung scheint bei Einwirkung von Flufssäure auf überschüssiges Antimonoxyd zu entstehen.

Berzelius gab an, es existiren noch zwei andere Verbindungen von Fluor und Antimon, $SbFl_4$ und $SbFl_5$. Die Existenz der ersteren stellt Flückiger von vornherein in Abrede, und auch die letztere konnte er nicht erhalten. Wasserfreie Antimonsäure wird durch concentrirte Flufssäure nicht gelöst. Antimonsäurehydrat verschwindet zwar beim Uebergiefsen mit Flufssäure unter Wärmeentwicklung, aber die Lösung ist nur scheinbar, sofern die Antimonsäure beim Filtriren als eine durchsichtige Gallerte zurückbleibt und die Lösung nur Spuren von Antimon enthält. Als ein Gemenge von 3 Aeq. kohlensaures Kali und 1 Aeq. Antimonsäurehydrat mit concentrirter Flufssäure behandelt, gekocht und filtrirt wurde (um das Salz $3\,KFl + SbFl_5$ sich bilden zu lassen), blieb die Antimonsäure auf dem Filter zurück, und aus dem Filtrat schofs nur zerfliefsliches Fluorkalium an. Auch bei der Destillation von Antimonsäure mit Flufsspath und Schwefelsäure, oder bei dem Glühen von Antimonsäure mit trockenem Fluorquecksilber in der Platinretorte wurde die Verbindung $SbFl_5$ nicht gebildet.

Kaliumfluorantimoniate. — In der Absicht, das Salz $3\,KFl + SbFl_3$ darzustellen, wurden 153 Theile Antimonoxyd, mit Wasser zu einem Brei angerührt, in überschüssiger

Flufssäure gelöst und diese dann durch 200 Theile kohlensaures Kali so weit gesättigt, dafs noch etwas freie Säure blieb. Als die mittelst eines silbernen Trichters durch Papier filtrirte Lösung in einer Platinschale der Frostkälte ausgesetzt wurde, erstarrte sie bald durch das Auskrystallisiren kleiner Blättchen zu einem steifen Brei. Das ausgeschiedene Salz nahm beim Umkrystallisiren und langsamen Erkalten die Form grofser, dünner, durchsichtiger Blätter an; die schönsten Krystalle bilden sich beim Verdunsten einer gesättigten Lösung des Salzes bei 60 bis 70°. Das Salz behält, auch mehrmals umkrystallisirt, saure Reaction; es schmeckt anfangs angenehm säuerlich, hintennach aber styptisch. 1 Theil desselben löst sich in 9 Theilen Wasser von 13°, in etwas weniger als 2 Theilen siedenden Wassers, und letztere Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Es zeigt bei 120° keinen Gewichtsverlust; bei anfangender Rothglühhitze schmilzt es und verliert dabei im geschlossenen Platintiegel 0,8 bis 1,6 pC.; beim Erkalten erstarrt es zu einer grofsblättrigen krystallinischen Masse. Beim Erhitzen im offenen Tiegel tritt erst bei sehr hoher Temperatur Zersetzung ein, wobei, je nach dem langsamen oder raschen Steigern der Temperatur, ein Gewichtsverlust von 9 bis 14 pC. eintritt, nach Flückiger's Erklärung, weil dabei Fluor des Fluorantimons durch Sauerstoff ersetzt wird. Das trockene Salz greift das Glas nicht an, wohl aber das feuchte. — Die Analyse ergab die Zusammensetzung 2 KFl + $SbFl_3$:

	berechnet	gefunden	
Kalium . .	26,45	27,78	27,18
Antimon . .	42,64	41,71	41,60
Fluor . . .	30,91	30,41	32,89
	100,00	99,90	101,67

Ein Salz von gleicher Zusammensetzung (gefunden wurden darin 27,45 pC. Kali und 41,40 pC. Antimon) krystallisirte manchmal aus der frisch bereiteten Lösung in kleinen spitzen

Octaëdern oder rhombischen Blättchen aus; in der Flüssigkeit verloren diese Krystalle nach einigen Tagen ihre Durchsichtigkeit und bedeckten sie sich mit einem weifsen Pulver; nach Verdünnung der Flüssigkeit, Zusatz von etwas Flufssäure und Erwärmung trat Lösung ein, und schieden sich dann die gewöhnlichen rectangulären Tafeln ab. Die Löslichkeitsverhältnisse des octaëdrischen Salzes sind übrigens mit denen der rectangulären Tafeln übereinstimmend, und es geht nach der Lösung und Verdunstung derselben bei 40 bis 50° in letztere über.

Aus der durch Behandlung von 1 Aeq. kohlensaurem Kali und 1 Aeq. Antimonoxyd mit Flufssäure erhaltenen, in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirten grofse, harte, an der Luft trüb werdende rhombische Octaëder, und bei langsamerem Erkalten feine seidenglänzende weiche Nadeln. Dieses Salz verliert bei 100° Nichts an Gewicht. 1 Theil löst sich in 2¾ Wasser. Es hat die Zusammensetzung $KFl + SbFl_3$:

		gefunden	
	berechnet	Octaëder	Nadeln
Kalium . .	16,40	15,62	14,50
Antimon .	52,93	52,58	53,66
Fluor . .	30,67	—	—
	100,00		

Natriumfluorantimoniat. — 1 Aeq. Antimonoxyd wird in überschüssiger Flufssäure gelöst und der Lösung 3 Aeq. Fluornatrium zugesetzt; bei dem Erkalten der heifs gesättigten Lösung schiefsen kleine glänzende durchsichtige Prismen an, welche zwischen körnig abgeschiedenen Theilchen des Salzes liegen. 1 Theil des Salzes löst sich in 14 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur, in 4 Theilen siedenden Wassers; die Lösung schmeckt und reagirt sauer. Im geschlossenen Platintiegel schmilzt das Salz bei höherer Temperatur, als das erste Kaliumsalz, und unter Gewichtsverlust; beim Glühen im offenen Tiegel beträgt der Gewichtsverlust zuletzt an 50 pC. Für umkrystallisirtes, fast nur aus Prismen

bestehendes Salz wurde die Zusammensetzung $3\,NaFl + SbFl_3$ gefunden :

	berechnet	gefunden	
Natrium . .	22,39	22,84	22,94
Antimon . .	41,50	38,40	—
Fluor . . .	36,11	—	—
	100,00		

Lithiumfluorantimoniat. — Das Salz $2\,LiFl + SbFl_3$ krystallisirt schwierig in undeutlichen, grofsen, wasserfreien Prismen, die über 20 Theile Wasser zur Lösung brauchen :

	berechnet	gefunden
Lithium . . .	5,44	4,10
Antimon . . .	54,81	55,25
Fluor	39,75	—
	100,00	

Ammoniumfluorantimoniat. — Obgleich, wie zur Darstellung des ersten Kaliumsalzes, kohlensaures Ammoniak, Antimonoxyd und Flufssäure im Verhältnifs zur Bildung von $3\,NH_4Fl + SbFl_3$ angewendet wurden, krystallisirte doch das Salz $2\,NH_4Fl + SbFl_3$. Es bildet grofse Tafeln und Prismen des rhombischen Systems. Es ist wasserfrei, zieht jedoch aus feuchter Luft etwas Wasser an. Es löst sich in 0,902 Theilen Wasser unter Erkaltung. Die wässerige Lösung schmeckt und reagirt sauer, greift Glas stark an, wird von Weingeist und Aether flockig gefällt. Das Salz verliert bei 140° noch kein Ammoniak; es läfst sich nicht schmelzen; bei langsamem Erhitzen sublimirt etwas Fluorammonium und es bleibt etwas Antimonoxyd zurück; bei raschem Erhitzen im offenen Platintiegel läfst sich das Salz vollständig verflüchtigen. — Mit einem Natriumblättchen umwickelt zeigt das Salz bei heftigem Daraufschlagen Zersetzung mit Knall und Feuererscheinung. Die oben beschriebenen anderen Fluorsalze verhalten sich ebenso. — Der Antimongehalt des Ammoniumsalzes (48,10 pC. wurden gefunden) entspricht der Formel $2\,NH_4Fl + SbFl_3$, nach welcher sich 49,90 pC. Antimon berechnen.

von Chlorarsen in Salzsäure auch reines Chlorarsen über und bildete eine besondere untere Schichte, wenn die angewendete Salzsäure über 20 pC. Chlorwasserstoff enthielt; bei Anwendung schwächerer Säure, oder wenn die angewendete Säure bei der Destillation selbst schwächer wird, trennt sich in dem Destillat das reine Chlorarsen nicht mehr als besondere Schichte. Bei dem Ueberleiten von trockenem salzsaurem Gas über gepulverte arsenige Säure tritt sogleich Absorption des ersteren, beträchtliche Temperaturerhöhung und Bildung von Chlorarsen ein; nach vollendeter Einwirkung hat man zwei Schichten, eine untere von wasserfreiem Chlorarsen und eine obere von wässeriger Salzsäure, die nur wenig Chlorarsen gelöst enthält. Das nach einer dieser Methoden dargestellte und abgesonderte Chlorarsen läfst sich leicht durch Destillation reinigen. Zu seiner Analyse wurde der Chlorgehalt als Chlorsilber, der Arsengehalt durch die Menge zweifach-chromsauren Kalis bestimmt, welche durch eine gegebene Menge Chlorarsen zersetzt werden kann (dem mit Wasser, Aetzkali und überschüssiger Salzsäure versetzten Chlorarsen wurde allmälig zweifach-chromsaures Kali zugesetzt, bis die Flüssigkeit eben mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag gab): $3\,AsCl_3 + 4\,CrO_3 + 3\,HO = 3\,AsO_5 + 2\,Cr_2Cl_3 + 3\,HCl$. Die Zusammensetzung ergab sich:

	gefunden			berechnet
Arsen . .	41,25	As	75	41,32
Chlor . .	58,86	Cl_3	106,5	58,68
	100,11		181,5	100,00

Das Chlorarsen hat das spec. Gew. 2,1766, reagirt auf Lackmuspapier stark sauer, löst sich vollständig in Alkohol und in Aether, und löst ziemlich viel arsenige Säure auf.

Ein Hydrat $AsCl_3 + 3\,HO$ war nicht zu erhalten. Bei dem Mengen von Chlorarsen und Wasser in diesem Verhältnifs erwärmte sich die Mischung, aber bei dem Abkühlen schied sich der gröfsere Theil des Chlorarsens wieder aus. Vollständige Lösung des Chlorarsens im Wasser tritt bei dem Verhältnifs von 1 zu 18 Aequivalenten ein; die entstehende Flüssigkeit hat 1,53 spec. Gew. und ist mit mehr Wasser ohne Ausscheidung mischbar, bis die Menge des zugesetzten Wassers wiederum 18 Aequivalente beträgt; aber bei Zusatz von Wasser zu der Lösung von 1 Aeq. Chlorarsen in 36 Aeq. Wasser (von 1,346 spec. Gew.) tritt Ausscheidung von arseniger Säure ein.

Bei der Destillation der kleinsten Menge arseniger Säure mit Salzsäure ist im Destillat stets Arsen enthalten und mit Bestimmtheit nachweisbar.

Ausgegeben den 19. März 1853.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXIV. Bandes drittes Heft.

Ueber die Gestaltungs-Zustände des Eisens.

J. N. Fuchs*) hat die Ansicht entwickelt, die verschiedenen Zustände des Eisens — als Roheisen, Stabeisen, Stahl — beruhen nicht auf einer Verschiedenheit des Kohlenstoffgehalts als wesentlicher Ursache, sondern auf Verschiedenheiten in der Krystallisation. Er betrachtet das Eisen als eine dimorphe Substanz. Das Stabeisen ist regulär krystallisirtes Eisen, das Roheisen rhomboëdrisch krystallisirtes. Letzteres betrachtet Fuchs defswegen als wahrscheinlich, weil das Roheisen, namentlich das Spiegeleisen, zu den spröden Metallen gehört, für welche bis jetzt nur rhomboëdrische Form mit Gewifsheit nachgewiesen ist; die ebenen Flächen, welche bei dem Zerschlagen des Spiegeleisens zum Vorschein kommen, hält Fuchs indefs nicht für Spaltungsflächen, die bestimmten Blätterdurchgängen entsprechen, sondern nur für Absonderungsflächen, weil sie unter den verschiedensten Winkeln zu einander geneigt sind. — Das rhomboëdrische

*) Abhandlungen der k. bayerischen Akademie d. Wissensch. II. Klasse, VII. Bd., 1. Abth.

Eisen hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als das tesserale, von dem es überhaupt noch zweifelhaft ist, ob es nicht stets vor dem Schmelzen in rhomboëdrisches übergeht. In dem Zustand, in welchem sich das Eisen schweifsen läfst, ist es amorph. Für das Roheisen ist es der Gehalt an Kohlenstoff als Graphit, dessen rhomboëdrische Krystallisation das Eisen disponirt, gleichfalls rhomboëdrische Krystallform anzunehmen. — Den Stahl betrachtet Fuchs als eine Legirung von tesseralem und rhomboëdrischem Eisen, deren Bestandtheile in einander überführbar sind; in dem ungehärteten Stahl ist das tesserale Eisen überwiegend gegen das rhomboëdrische, in dem gehärteten findet das umgekehrte Verhältnifs statt.

Ueber die Einwirkung des Quecksilberoxydes auf das Ammoniak und die Ammoniakverbindungen.

Hierüber hat H. Hirzel*) Untersuchungen angestellt, aus welchen wir Folgendes hervorheben.

Quecksilberoxyd und trockenes Ammoniakgas. — Zur Darstellung des hierbei sich bildenden Stickstoffquecksilbers empfiehlt Hirzel, das durch Aetzkali getrocknete Ammoniakgas über Quecksilberoxyd (wie auch in den folgenden Versuchen durch überschüssiges Kali aus Sublimatlösung gefälltes) streichen zu lassen, welches höchstens bei 40 bis 50° getrocknet ist, wo Temperaturerhöhung auf höchstens 100° hinreicht, die Bildung des Stickstoffquecksilbers zu bewirken. Bei hoher Temperatur getrocknetes Quecksilberoxyd wird

*) Ueber die Einwirkung des Quecksilberoxydes auf das Ammoniak und die Ammoniakverbindungen. Leipzig, 1852.

dichter und durch Ammoniak selbst bei 150° nicht verändert. Den von Plantamour*) angegebenen Eigenschaften des Stickstoffquecksilbers, welche Hirzel im Allgemeinen bestätigt, fügt dieser noch folgende, theilweise abweichende hinzu. Es wird durch Licht und die Feuchtigkeit der Luft allmälig zersetzt. Mit Wasser übergossen wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden zu einem weifsen Pulver. Durch concentrirte Kalilauge wird es in der Kälte langsam, beim Kochen rascher zu einem gelben Pulver, durch wässeriges Ammoniak sehr langsam zu einem gelblich weifsen Pulver; wässeriges kohlensaures Ammoniak erwärmt sich damit und verwandelt es in ein erst gelbes, dann weifses Pulver. Concentrirte Salpetersäure erhitzt sich in Berührung mit Stickstoffquecksilber, und färbt es erst gelb, dann weifs; in der Lösung ist kein Quecksilber enthalten. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte langsam, in der Wärme rascher darauf ein und verwandelt es in ein weifses Pulver; es läfst sich somit dem Stickstoffquecksilber etwa beigemengtes metallisches Quecksilber und Quecksilberoxydul nicht durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure entziehen. Concentrirte Salzsäure zischt in Berührung mit Stickstoffquecksilber, und dieses wird zu einem weifsen Pulver, das sich bei gelindem Erwärmen klar auflöst. Die Analyse, in welcher nach dem Auflösen in verdünnter heifser Salzsäure das Quecksilber als Schwefelquecksilber, der Stickstoff als Chlorammonium bestimmt wurde, bestätigte die Zusammensetzung Hg_3N.

Quecksilberoxyd und wässeriges Ammoniak. — Als frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit Wasser zu Brei angerieben, mit Ammoniak versetzt und zur Abhaltung der Luft in einem Kolben gekocht wurde, nahm es eine weifslich-gelbe Färbung an. Der nach mehrstündigem Kochen gesammelte feste Körper

*) Diese Annalen XL, 115.

war, bei 60° getrocknet, mit einer weifsen Schichte bedeckt, die durch Anziehung von Kohlensäure aus der Luft gebildet war; die übrige Masse war braun, schwer, erdig, zersetzte sich beim Erhitzen ohne zu verpuffen, wurde allmälig an der Luft und sogleich in Salpetersäure zu einem weifsen Pulver. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $H_3N + 4\,HgO$ oder (wie Hirzel als wahrscheinlicher betrachtet) $Hg_3N + HgO + 3\,HO$. Dieselbe Verbindung war von Millon*) schon früher erhalten worden.

Quecksilberoxyd und salpetersaures Ammoniak. — Durch Zerreiben von Quecksilberoxyd in einer ziemlich concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniak, bis es weifslich geworden war, Kochen, Filtriren und abermaliges Behandeln des auf dem Filter bleibenden weifsen Körpers auf dieselbe Weise mit salpetersaurem Ammoniak wurde eine Substanz erhalten, die nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser und Trocknen ein weifses erdiges Pulver war. In Salpetersäure ist diese Verbindung unlöslich, in einer warmen concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniak allmälig löslich. Die Analysen entsprachen der Formel $Hg_3N + 2\,(3\,HgO, NO_5)$ oder $(Hg_3N + 2\,HgO) + 2\,(2\,HgO, NO_5)$; die Bildung dieser Verbindung erklärt Hirzel nach dem Schema:

$$9\,HgO + 2\,(NH_4O, NO_5) = Hg_3N + 2\,(3\,HgO, NO_5) + NH_3 + 5\,HO.$$

Quecksilberoxyd und phosphorsaures Ammoniak. — Durch Einwirkung einer kochenden Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Ammoniak ($2\,NH_4O, HO, PO_5$) auf frisch gefälltes Quecksilberoxyd entsteht eine weifse Verbindung, die beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak entwickelt, aber durch Jodkalium oder Schwefelkalium unter Ueberführung des sämmtlichen Stickstoffgehalts in Ammoniak zerlegt wird. Die

*) Diese Annalen LX, 211.

Verbindung löst sich in Salzsäure, auch in einer grofsen Menge heifser Lösung von phosphorsaurem Ammoniak. Die Analysen entsprachen der Zusammensetzung $Hg_2N + 3\,HgO$, $PO_5 + 2\,HO$ oder $(Hg_2N + HgO + 2\,HO) + (2\,HgO, PO_5)$.

Quecksilberoxyd und arsensaures Ammoniak (NH_4O, 2 HO, AsO_5) geben in gleicher Weise beim Kochen eine weifse Verbindung von ähnlichen Eigenschaften und einer der Formel $Hg_2N + HgO$, $AsO_5 + 2\,HO$ entsprechenden Zusammensetzung.

Quecksilberoxyd und schwefelsaures Ammoniak geben die als *Ammoniak-Turbith* bezeichnete Verbindung $Hg_2N + HgO$, $SO_3 + 2\,HO$. Die Einwirkung geht lebhaft vor sich, und bei überschüssigem Quecksilberoxyd wird alles schwefelsaure Ammoniak der wässerigen Auflösung entzogen; ist das schwefelsaure Ammoniak im Ueberschufs, so geht Quecksilberoxyd in die Lösung über.

Quecksilberoxyd und schwefligsaures Ammoniak. — Quecksilberoxyd wird in einer kalten concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak zum Theil gelöst, zum Theil zu einem weifsen Pulver; aus der siedend mit Quecksilberoxyd gesättigten und filtrirten Flüssigkeit schiefsen nach dem Verdunsten in gelinder Wärme grofse, wasserhelle, weiche, tafelförmige Krystalle an. Getrocknet zersetzen sich dieselben am Licht unter dunkeler Färbung und Ausscheidung von Quecksilberkügelchen schnell; auch in gut verschlossenen Gefäfsen zersetzen sie sich allmälig; in wässeriger Lösung werden sie in der Kälte allmälig unter Bildung eines grauschwarzen Niederschlags, beim Kochen plötzlich unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt, während in der Flüssigkeit schwefelsaures Ammoniak enthalten ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist NH_4O, $SO_2 + HgO$, SO_3. Mit Kalilösung giebt sie einen weifsen Niederschlag $Hg_2N + 2\,(HgO, SO_2) + 2\,HO$.

Quecksilberoxyd und chromsaures Ammoniak. — Quecksilberoxyd wird durch eine Lösung von saurem chromsaurem Ammoniak in der Kälte nicht verändert, aber beim Kochen wird es zu einem orangerothen Körper, während die Flüssigkeit sich gelb färbt. Die entstehende orangerothe Verbindung entwickelt beim Kochen mit Kali kein Ammoniak; mit Ammoniak übergossen wird sie citrongelb; wässerige Lösungen von Jodkalium und Schwefelkalium machen beim Kochen damit allen Stickstoff als Ammoniak frei. Für diese Verbindung giebt Hirzel die Formel $(Hg_3N + HgO + 2\,HO) + 4(HgO, CrO_3)$, für die daraus durch Ammoniak entstehende hellgelbe $Hg_3N + HgO, CrO_3 + 2\,HO$.

Quecksilberoxyd und kohlensaures Ammoniak wirken lebhaft auf einander ein. — Zum Brei mit Wasser angeriebenes Oxyd gab mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak eine Zeit lang gekocht eine unlösliche Verbindung, die nach dem Trocknen gelblich-weifs war und sich am Licht grau färbte. Gegen Kali, Jodkalium und Schwefelkalium verhält sich diese Verbindung wie die vorhergehende; die Zusammensetzung ist nach Hirzel $2\,(Hg_3N + HgO, CO_2 + 2\,HO) + HO$. — In der Kälte bildet sich aus Quecksilberoxyd und überschüssigem kohlensaurem Ammoniak bei Abschlufs des Lichtes eine rein weifse pulverige Verbindung $Hg_3N + HgO, CO_2 + 3\,HO$, die sich am Lichte unter grauer Färbung schnell zersetzt.

Quecksilberoxyd und oxalsaures Ammoniak bilden schon in der Kälte, bei Anwendung einer concentrirten Lösung des letzteren Salzes und fleifsigem Umschütteln, einen weifsen lockeren Körper; bei Siedhitze geht die Bildung desselben schneller vor sich, doch wird er dann bald zersetzt und grau. Die weifse Verbindung ist $Hg_3N + HgO, C_2O_3 + 2\,HO$.

Quecksilberoxyd und essigsaures Ammoniak. — Wird Quecksilberoxyd allmälig zu einer heifsen Lösung von essigsaurem Ammoniak gesetzt, so löst es sich darin ohne Gas-

entwicklung auf; wird Quecksilberoxyd im Ueberschufs hinzugefügt, so scheidet sich sogleich ein schweres weifses Pulver aus, und die Flüssigkeit ist trübe und schleimig; wird hingegen jene Lösung einige Zeit gekocht, so scheidet sich ebenfalls ein weifser Körper aus, und aus dem Filtrat krystallisiren grofse wasserhelle rhombische Tafeln. Diese sind in Wasser nach jedem Verhältnifs und ohne Zersetzung löslich, in Alkohol unlöslich. Bei längerem Liegen an der Luft entwickeln sie Essigsäure und werden sie undurchsichtig. Sie sind nach Hirzel NH_3, HgO, HO + $C_4H_3O_3$; bei 100° verliert diese Verbindung 30 bis 31 pC. an Gewicht und es bleibt ein gelblich-weifses Pulver 4 HgO + NH_4O, $C_4H_3O_3$ = Hg_3N + HgO, $C_4H_3O_3$ + 4 HO.

Quecksilberoxyd und weinsaures Ammoniak. — In einer concentrirten Lösung von neutralem weinsaurem Ammoniak zeigt Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. In der Hitze wird das einer solchen Lösung allmälig zugesetzte Quecksilberoxyd unter Ammoniakentwicklung gelöst, und bei Eintragen von überschüssigem Quecksilberoxyd wird ein weifser Körper ausgeschieden; aus dem dickflüssigen Filtrat scheiden sich nach dem Eindampfen nach langer Zeit durchsichtige nadelförmige Krystalle aus, die von der Mutterlauge nicht zu befreien waren. Aus diesem Filtrat fällt Wasser einen weifsen Niederschlag NH_4O, 3 HgO, $C_4H_2O_3$ = Hg_3N, 4 HO, $C_4H_2O_3$.

Hirzel betrachtet die Verbindungen dieser Art nicht als Amidverbindungen, wie bisher für einzelne derselben angenommen worden war, sondern als Stickstoffquecksilber-Verbindungen, welche Betrachtungsweise schon früher von Rammelsberg*) angeregt worden war. Wenn Quecksilberoxyd mit reinem Ammoniak oder mit wässerigen Lösungen

*) Pogg. Ann. LV, 85.

von Ammoniaksalzen zusammengebracht wird, treten nach Hirzel stets 3 Aequivalente Quecksilberoxyd mit 1 Aequivalent Ammoniak in Wechselwirkung, unter Bildung von 1 Aequivalent Stickstoffquecksilber und 3 Aequivalenten Wasser. Das entstandene Stickstoffquecksilber könne sich dann mit verschiedenen Mengen von Quecksilberoxyd zu eigenthümlichen gepaarten Basen vereinigen, die im Allgemeinen nicht ohne 2 Aequivalente Wasser bestehen können, das in ähnlicher Weise wie das Wasser in den Ammoniaksalzen an ihrer chemischen Constitution theilnehme. Die eine dieser Basen, HgO (Hg_2N, 2 HO), bezeichnet Hirzel als „Monoxymercurazotin," die andere, 3 HgO (Hg_3N, 2 HO), als „Trioxymercurazotin."

Schwefligsaure Salze von Quecksilberoxyd.

Péan de Saint-Gilles*) hat Untersuchungen über mehrere schwefligsaure Salze, in welchen Quecksilberoxyd enthalten ist, angestellt.

Nach Rammelsberg ist, wenn schweflige Säure auf in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd einwirkt, bis dieses eine weifse Farbe angenommen hat, in der Flüssigkeit schwefelsaures Quecksilberoxydul enthalten, während das weifse Salz Quecksilberoxydul und schweflige Säure in den Aequivalentgewichtsverhältnissen 2 : 3 oder 3 : 4 enthält. — Péan de Saint-Gilles fand, dafs die Flüssigkeit von der Einwirkung der schwefligen Säure auf in Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd, unmittelbar nach der weifsen Färbung des

*) Ann. chim. phys. [3] XXXVI, 80.

letzteren abfiltrirt, weder Schwefelsäure noch Quecksilberoxydul enthält; nach wenigen Augenblicken scheidet sich aus dieser Lösung von schwefligsaurem Quecksilberoxyd ein weifser Niederschlag aus, welcher aber ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und schwefligsaurem Quecksilberoxyd ist.

Concentrirte Lösungen von schwefligsauren Alkalien — namentlich von den löslicheren, wie schwefligsaures Natron oder Ammoniak — wirken auf Quecksilberoxydsalze reducirend ein, unter Bildung von basischen Oxydulsalzen, dann von metallischem Quecksilber und selten von Schwefelquecksilber; die Flüssigkeit wird sauer und enthält freie schweflige Säure. Wird aber das schwefligsaure Salz in sehr verdünnter Lösung angewendet, so findet in der Kälte keine oder nur sehr langsame Reduction des Quecksilberoxydsalzes statt, wenn dieses neutral oder basisch ist und in concentrirter Lösung oder im festen Zustande angewendet wird; die Reduction tritt dann bei dem Kochen ein, und zwar wird bei jedem Concentrationsgrad der Flüssigkeiten reducirtes Metall ausgeschieden, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die schwefligsauren Alkalien reduciren, in concentrirter oder in verdünnter Lösung angewendet, in der Kälte die dem Oxyd entsprechenden Quecksilberhaloïdsalze nie; es bilden sich unter diesen Umständen fast stets Doppelsalze von grofser Beständigkeit, und selbst bei dem Kochen tritt die Reduction nur unter gewissen Umständen ein und geht nie weiter als bis zur Bildung von einem dem Oxydul entsprechenden Haloïdsalz.

Zur Darstellung von festem schwefligsaurem Quecksilberoxyd, welches frei von schwefelsaurem Quecksilberoxydul sey, mischt man eine syrupdicke Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche einen Ueberschufs an Basis enthält, mit einer Lösung von schwefligsaurem Alkali, die mit ihrem

8- bis 10fachen Volum Wasser verdünnt ist. Man erhält so einen weifsen, schweren, käsigen Niederschlag von schwefligsaurem Quecksilberoxyd, dessen Zusammensetzung zwischen HgO, SO_2 und 2 HgO, SO_2 schwankt, je nachdem das angewendete salpetersaure Quecksilberoxyd mehr HgO, NO_5 oder mehr 2 HgO, NO_5 enthielt. Die Schwierigkeit, eins dieser letzteren Salze im ganz reinen Zustande in sehr concentrirter Lösung zu erhalten, und die leichte Zersetzbarkeit der Verbindungen von schwefliger Säure und Quecksilberoxyd verhindern, die Verbindungen HgO, SO_2 und 2 HgO, SO_2 ganz rein zu erhalten. Namentlich das einfach-saure Salz hat sehr wenig Beständigkeit; mit Wasser gekocht wird es zu einem Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber. Das basische Salz 2 HgO, SO_2 liefs sich fast rein erhalten; bei geringer Erwärmung wird es ohne Aenderung der Zusammensetzung zu schwefelsaurem Quecksilberoxydul (2 HgO, SO_3 = Hg_2O, SO_3); dieselbe Zersetzung geht bei dem Sieden mit Wasser vor sich.

Andere Quecksilberoxydsalze, als das salpetersaure, scheinen unter denselben Umständen nicht schwefligsaures Quecksilberoxyd zu bilden; die schwefligsauren Alkalien reduciren dieselben, oder lösen sie auf.

Mit den dem Oxyd entsprechenden Haloïdsalzen des Quecksilbers bilden die schwefligsauren Alkalien Doppelsalze, und zwar je nach der Natur des Alkalis, des schwefligsauren Salzes und des Salzbilders im Quecksilbersalz. Verbindungen zweier schwefligsaurer Salze unter gleichzeitiger Bildung eines Haloïddoppelsalzes, oder Verbindungen aus schwefligsaurem Alkali und dem angewendeten Quecksilberhaloïdsalz. Die ersteren Verbindungen bilden sich auch auf andere Weise. Bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine Lösung von schwefligsaurem Kali oder Natron löst sich das Oxyd auf und die Hälfte des Alkalis wird in Freiheit gesetzt. Queck-

silberchlorür wird durch die Einwirkung schwefligsaurer Alkalien zu einem Doppelsalz, welches Quecksilberoxyd und Alkali enthält, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Die schwefligsauren Doppelsalze sind alle löslich in Wasser; bei dem Erhitzen der Lösung bis zum Sieden zersetzen sie sich auf einmal unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung eines graulich-weifsen Niederschlags, der sich rasch schwärzt und Quecksilber in Tröpfchen zurückläfst. Der weifse Niederschlag ist schwefelsaures Quecksilberoxydul, welches wiederum durch die noch vorhandene schweflige Säure zu Metall reducirt wird, wie es folgendes Schema erläutert:

$$2\,(HgO,\ SO_2 + KO,\ SO_2)$$
$$= (Hg_2O,\ SO_3 + KO,\ SO_2 + KO,\ 2\ SO_2$$
$$= 2\ Hg + 2\ (KO,\ SO_3) + 2\ SO_2.$$

Bei Gegenwart eines löslichen Chlormetalls, welches durch schweflige Säure oder schwefligsaure Salze nicht reducirt werden kann, zersetzt sich das Doppelsalz nicht bei dem Kochen, und die Flüssigkeit läfst sich bis auf das halbe Volum eindampfen, ohne dafs ein Niederschlag entsteht oder dafs sie sauer reagirend wird; das Chlormetall geht dabei nicht in chemische Verbindung, denn nach dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt wieder das schwefligsaure Doppelsalz heraus.

Bei Gegenwart von Quecksilberchlorid treten unter gewissen Umständen andere Erscheinungen ein. Mischt man zwei Aequivalente schwefligsaures Natron und ein Aequivalent Quecksilberchlorid, so zeigt sich das eben angegebene Verhalten und die Flüssigkeit verändert sich bei dem Kochen nicht: $HgCl + 2\,(NaO,\ SO_2) + HO = HgO,\ SO_2;\ NaO,\ SO_2,\ HO + NaCl$. Mischt man aber die beiden Salze in dem umgekehrten Verhältnifs, oder setzt man, was auf dasselbe hinaus kommt,

Quecksilberchlorid zu der vorhergehenden Flüssigkeit, so bildet sich bei dem Sieden sogleich ein reichlicher weifser krystallinischer Niederschlag von Quecksilberchlorür, welcher sich in glänzenden perlmutterartigen Blättchen abscheidet, wenn die Flüssigkeit im Wasserbade langsam erwärmt wird: $2\ HgCl + NaO, SO_2 + HO = Hg_2Cl + NaO, SO_2 + HCl$.

Das Quecksilberjodid verhält sich dem Quecksilberchlorid entsprechend. — Auf das Cyanquecksilber scheinen das schwefligsaure Kali und das schwefligsaure Natron in keinem Verhältnifs, selbst nicht bei der Siedehitze, einzuwirken. Das schwefligsaure Ammoniak bedingt die Bildung eines Cyandoppelsalzes von Quecksilber und Ammonium, welches bei dem Verdampfen der Flüssigkeit in farblosen, langen, zerbrechlichen Nadeln sich abscheidet; es bildet sich zugleich ein anderes gleichfalls sehr lösliches Doppelsalz, in welchem schweflige Säure enthalten ist, und das mit dem Cyandoppelsalz oder dem überschüssig angewendeten schwefligsauren Ammoniak gemengt auskrystallisirt, so dafs die Darstellung desselben im reineren Zustande nicht gelang.

Die einzelnen untersuchten Doppelsalze ergaben folgende Resultate:

Schwefligsaures Quecksilberoxyd - Kali. — Das schwefligsaure Kali scheint sich mit dem schwefligsauren Quecksilberoxyd nur nach einem einzigen Verhältnifs zu verbinden. Aus der Mischung gesättigter Lösungen von schwefligsaurem Kali und Quecksilberchlorid scheidet sich bald eine reichliche Menge kleiner weifser bündelartig gruppirter Nadeln ab. Dieses Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, und die Lösung reagirt neutral. Die Zusammensetzung ist HgO, SO_2; KO, SO_2; HO.

	gefunden	berechnet
Glührückstand (schwefels. Kali) .	38,50 pC.	38,20 pC.
Quecksilberoxyd	46,81 „	47,33 „
Schweflige Säure	28,97 „	29,07 „

Schwefligsaures Quecksilberoxyd - Natron. — Schwefligsaures Natron und schwefligsaures Quecksilberoxyd verbinden sich in zwei Verhältnissen. Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu überschüssigem schwefligsaurem Natron und Abdampfen der Flüssigkeit erhält man kleine Krystalle in rhomboëdrischen Tafeln, deren Lösung gleichfalls neutral reagirt und durch Jodkalium nicht gefällt wird. Ihre Zusammensetzung ist HgO, SO_2; NaO, SO_2; HO.

	gefunden	berechnet
Glührückstand (schwefels. Natron) .	38,21 pC.	37,72 pC.
Quecksilberoxyd	50,94 „	50,62 „
Schweflige Säure	30,19 „	30,19 „

Wendet man heifs gesättigte Lösungen von schwefligsaurem Natron und überschüssigem Quecksilberchlorid an, so zeigt sich eine beginnende Reduction und die Flüssigkeit trübt sich durch Abscheidung einer gewissen Menge Quecksilberchlorür. Nach dem Filtriren der noch heifsen Flüssigkeit scheidet sich bei dem Erkalten derselben eine compacte, aus undeutlichen Nadeln bestehende Masse aus, welche löslicher ist als das vorhergehende Salz, deren Lösung alkalisch reagirt, und deren Quecksilbergehalt zur Hälfte durch Jodkalium ausgefällt wird; Aetzkali wirkt in der Kälte auf dieses Doppelsalz ebensowenig, wie auf die anderen schwefligsauren Doppelsalze ein, aber bei dem Erhitzen wird dadurch der vierte Theil des im Doppelsalz enthaltenen Quecksilberoxyds als voluminöser gelber Niederschlag ausgefällt. Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes ist $2\,(HgO, SO_2)$; NaO, SO_2; HO.

	gefunden	berechnet
Glührückstand .	20,95 pC.	20,16 pC.
Quecksilberoxyd	65,49 „	65,95 „

Schwefligsaures Ammoniak mit Quecksilberchlorid. — Unter ähnlichen Umständen, wie die bei Bildung der schwefligsauren

Kali- und Natrondoppelsalze wirkenden sind, verbindet sich das schwefligsaure Ammoniak direct mit dem Quecksilberchlorid. Die Verbindung krystallisirt aus der Mischung der beiden Salze in perlmutterartigen Blättchen; sie wird am reichlichsten erhalten durch Zusatz einer heifs gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid zu einer kalten Lösung von schwefligsaurem Ammoniak. In Wasser bis zum Sieden erhitzt wird das Doppelsalz unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung von Quecksilberchlorür zerlegt. Die Zusammensetzung desselben ist $2\,(NH_4O,\,SO_2),\,HgCl$.

	gefunden	berechnet
Quecksilber	57,47 pC.	57,43 pC.
Chlor	19,95 „	20,35 „
Schweflige Säure . .	12,09 „	12,26 „

Ueber neue Doppelchloride des Diplatosammoniums.

Buckton*) hat eine Reihe von Verbindungen des Chlordiplatosammoniums oder salzsauren Diplatosamins**) mit anderen Chloriden untersucht.

Chlordiplatosammonium und Chlorblei. — Bei Mischung concentrirter Lösungen von Chlordiplatosammonium und essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag, der sich in heifsem Wasser löst und beim Abkühlen der heifs filtrirten Lösung in kleinen, vierseitigen, perlglänzenden Blättchen ausscheidet. In Alkohol und in Salzsäure ist diese Verbindung unlöslich; sie kann

*) Quarterly Journal of the Chemical Society V, 213.
**) Vergl. diese Annalen, LXXVI, 307.

ohne Zersetzung auf 170° C. erhitzt werden. Bei 110 bis 120° getrocknet ergab sie die Zusammensetzung $PtH_6N_2Cl + PbCl$:

	berechnet		gefunden		
Pt	99	32,19	32,67		
H_6	6	1,95	2,13		
N_2	28	9,10	9,00		
Pb	103,56	33,67	33,48	33,62	
Cl_3	71	23,15	23,34	23,32	23,10
	307,56	100,00			

Bei der directen Darstellung aus den beiden Bestandtheilen wird die Vereinigung durch Zusatz von Salzsäure befördert, der auch das Auskrystallisiren der Verbindung begünstigt.

Chlordiplatosammonium und Quecksilberchlorid. — Diese Verbindung scheidet sich als ein voluminöses krystallinisches Salz aus, das in siedendem Wasser leicht löslich ist und aus der filtrirten Lösung in federigen, aus vielen kleinen Würfeln bestehenden Massen wieder krystallisirt; bei raschem Erkalten der Lösung scheidet es sich in perlglänzenden Blättchen aus. Es krystallisirt, wie auch die folgenden Doppelsalze, regelmäfsiger aus einer sauren als aus der neutralen Lösung; es ist unlöslich in Salzsäure. Seine Zusammensetzung (nach dem Trocknen bei 120°) ist $PtH_6N_2Cl + HgCl$:

	berechnet		gefunden	
Pt	99	32,58	32,49	32,65
H_6	6	1,97	—	
N_2	28	9,21	—	
Hg	100	32,89	—	
Cl_2	71	23,35	23,37	23,23
	304	100,00		

Chlordiplatosammonium und Eisenchlorid. — Diese beiden Salze vereinigen sich nicht zu einem Doppelsalz. Es scheidet sich eine gelbliche körnige Substanz aus, die in Wasser und

in Ammoniak nahezu unlöslich ist, sich in kaustischem Kali löst (beim Erhitzen der Lösung wird Ammoniak frei) und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt wird. Die bei 110° getrocknete Substanz ergab 48,31 und 48,61 pC. Platin, und ist hiernach die Chlorverbindung der Gros'schen Reihe $PtClH_6N_2 . Cl$, nach welcher Formel sich 48,41 pC. Platin berechnen.

Bei Fällung der Eisenchloridlösung durch einen Ueberschufs des Platinsalzes wird alles Eisenchlorid zu Chlorür reducirt, so dafs der Vorgang ist:

$$PtH_6N_2Cl + Fe_2Cl_6 = PtClH_6N_2 . Cl + 2\ FeCl.$$

Eisenoxydulsalze scheinen auf Chlordiplatosammonium nicht einzuwirken.

Chlordiplatosammonium und Chlorzink. — Bei Vermischung der concentrirten Lösungen scheidet sich ein leicht lösliches Salz aus, das durch Umkrystallisiren in farblosen Blättchen erhalten werden kann. Es läfst sich durch Ausfällen aus der wässerigen Lösung mittelst Alkohol reinigen. Bei 110° getrocknet ergab es die Zusammensetzung $PtH_6N_2Cl + ZnCl$:

	berechnet		gefunden
Pt	99	41,86	41,66
H_6	6	2,54	—
N_2	28	11,84	—
Zn	32,52	13,74	—
Cl_2	71	30,02	30,02
	236,52	100,00	

Chlordiplatosammonium und Kupferchlorid. — Das Doppelsalz bildet sich bei Vermischung der concentrirten Lösungen beider Salze sogleich. Ausgewaschen und bei 100° getrocknet ist es schön olivengrün, und besteht aus einzelnen gelben metallglänzenden Blättchen; durch siedendes Wasser wird die Verbindung zersetzt, so dafs sie nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Die Zusammensetzung ist $PtH_6N_2Cl + CuCl$:

	berechnet		gefunden	
Pt	99	41,90	41,65	41,37
H_6	6	2,54	—	
N_2	28	11,85	—	
Cu	31,66	13,41	14,31	13,90
Cl_2	71,60	30,30	—	
	236,26	100,00		

Bevor sich die Krystalle in Wasser lösen, werden sie farblos, und beim Erwärmen scheidet sich ein schweres körniges Salz ab, von allen Eigenschaften der Chlorverbindung der Gros'schen Reihe. Die überstehende blafsgrüne Flüssigkeit giebt nach hinreichender Concentration auf Zusatz von Alkohol einen grünlichen Niederschlag, der als das Doppelsalz von Chlordiplatosammonium und Kupferchlorür zu betrachten ist; eine ganz ähnliche Verbindung entsteht durch directe Vereinigung dieser beiden Chlormetalle, wenn das Kupferchlorür in salzsaurer Lösung angewendet wird. Der Vorgang wird somit zu erklären seyn :

$$2\,(PtH_6N_2Cl,\ CuCl) = PtH_6N_2Cl,\ Cu_2Cl + PtClH_6N_2\,.\,Cl.$$

Diplatosammonium und Zinnchlorür. — Bei Zusatz einer sauren Lösung des letzteren zu dem Platinsalz entsteht ein voluminöser weifser Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht auflöst, und beim Erkalten wieder entsteht. Die auf letztere Art ausgeschiedene Verbindung enthält indefs stets Zinnoxyd; die Zersetzung der gelösten Verbindung wird durch Erhitzen befördert, wo sich die Lösung tief roth färbt, und sich ein aus Platin und Zinnoxyd bestehender Niederschlag ausscheidet, während gleichzeitig Chlorammonium gebildet wird.

Die Verbindung von *Chlordiplatosammonium und Zinnchlorid* läfst sich durch Fällung in stark saurer Flüssigkeit und Waschen des Niederschlags mit Salzsäure und dann mit Alkohol erhalten. — Bei dem Vermischen der concentrirten

Lösungen von *Chlordiplatosammonium und Chlorbarium* scheidet sich kein Doppelsalz, sondern nur Chlorbarium aus.

Buckton untersuchte auch das *zweifach-chromsaure Diplatosamin*. Chromsäure giebt mit Chlordiplatosammonium einen reichlichen gelben Niederschlag, der sich nur wenig in kaltem Wasser löst und chromsaurem Bleioxyd gleicht. Aus einer heifsen Lösung scheidet er sich in kleinen würfelförmigen Körnern ab, die in Alkohol unlöslich sind. Die Lösung dieser Verbindung giebt beim Sieden mit Alkohol und Salzsäure Chromchlorid, Aldehyd und eine krystallinische Substanz, die als die Chlorverbindung der Gros'schen Reihe erkannt wurde. Die im leeren Raum getrocknete Verbindung ergab die Zusammensetzung PtH_6N_2O, 2 CrO_3 :

	berechnet		gefunden		
Pt	99	40,35	40,74	40,08	40,51
H_6 .	6	2,44		—	
N_2	28	11,41		—	
Cr_2	56,3	22,95	22,79	22,72	22,26
O_7	56	22,85		—	
	245,3	100,00			

Die Zersetzung mit Alkohol und Salzsäure erklärt sich nach der Gleichung :

$$PtH_6N_2O, 2\ CrO_3 + C_4H_6O_2 + 5\ HCl = PtClH_6N_2 . Cl + Cr_2Cl_3 + C_4H_4O_2 + 7\ HO.$$

Bei dem Erhitzen des Salzes entwickelt sich neben Wasser und Ammoniak auch freier Stickstoff; ein schwarzes Pulver von Platin und Chromoxyd bleibt zurück :

$$3\ (PtH_6N_2O, 2\ CrO_3) = Pt_3 + 3\ Cr_2O_3 + 2\ NH_3 + 12\ HO + 4\ N.$$

Das einfach-chromsaure Diplatosamin krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung des zweifach-chromsauren; die von Buckton ausgeführten Analysen, deren Einzelresultate er nicht mittheilt, führen ihn zu der Formel PtH_6N_2O, CrO_3.

Ueber einige neue Iridiumverbindungen.

Skoblikoff*) hat die dem Magnus'schen grünen Platinsalz und den Salzen der Gros'schen Reihe entsprechenden Iridiumverbindungen und noch einige andere dargestellt.

Durch Umwandlung von Iridiumchlorid in Iridiumchlorür mittelst Erhitzen, Lösen des harzartigen braunen Rückstandes, der hierbei bleibt, in kohlensaurem Ammoniak und Versetzen der Lösung mit einem kleinen Ueberschufs an Salzsäure wurde ein körniger, gelber, in kaltem und heifsem Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, welcher dem grünen Platinsalz von Magnus entspricht, nämlich die Zusammensetzung $IrClNH_3$ hat, sich von diesem Salz indefs aufser der Farbe auch durch die Krystallform unterscheidet :

	berechnet	gefunden	
Ir	65,28	64,79	65,24
Cl	23,45	23,33	23,43
NH_3	11,27	10,58	11,26
	100,00	98,70	99,93

Das salpetersaure Salz, welches dem der Gros'schen Reihe entspricht, wurde durch Erhitzen des vorhergehenden Salzes mit Salpetersäure erhalten; es bildet sich eine gelbliche körnige krystallinische Masse, die sich leicht in Wasser löst. Bei Anwendung einer zu grofsen Menge Salpetersäure entsteht eine nicht krystallisirende Masse. Durch Umkrystallisiren des salpetersauren Salzes aus der wässerigen Lösung erhält man es in gelben, glänzenden, blättrigen Krystallen von der Zusammensetzung $IrClN_2H_6O$, NO_3 :

*) Petersb. Acad. Bull. XI, 25.

	berechnet	gefunden
Ir	42,87	42,85
Cl	15,42	15,41
H_6	2,61	2,75
N_2	18,25	—
O_6	20,85	—
	100,00	

Durch Behandeln des salpetersauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wird das entsprechende schwefelsaure Salz $IrClN_2H_6O$, SO_3 in feinen, nadelförmigen, grünlichen Krystallen erhalten, das in heifsem Wasser löslicher ist, als in kaltem, und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann :

	berechnet	gefunden
Ir	45,65	45,64
Cl	16,40	16,37 16,38
H_6	2,77	2,84
N_2	12,45	—
O	4,22	—
SO_3	18,51	18,46 18,55
	100,00	

Die Isolirung der Base durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mittelst Barythydrat gelang nicht.

Die entsprechende Chlorverbindung $IrClN_2H_6$, Cl bildet sich bei der Behandlung des salpetersauren Salzes mit Salzsäure als violetter Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem ziemlich leicht löslich ist, und sich aus dieser Lösung in violetten Krystallen wieder ausscheidet. Aus der Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nur die Hälfte des Chlors ausgefällt :

	berechnet	gefunden
Ir	48,46	48,38
Cl_2	34,86	34,87
2 NH_3	16,68	16,72
	100,00	99,97

Bei dem Erhitzen des oben erwähnten gelben Salzes $IrClNH_3$ mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure bildet sich unter Entweichen von Salzsäure das schwefelsaure Salz einer neuen Base $IrNH_3O$ (Ammoniumoxyd, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Iridium vertreten ist). Das schwefelsaure Salz, $IrNH_3O$, SO_3 krystallisirt in grofsen, in Wasser leicht löslichen orangegelben Blättern :

	berechnet	gefunden	
Ir	60,57	60,65	60,43
NH_3	10,43	10,25	10,39
O	4,48	—	—
SO_3	24,52	24,51	24,45
	100,00		

Wird das gelbe Salz $IrClNH_3$ mit Ammoniak, unter Ersetzung des verdunstenden, erhitzt, so scheidet sich bei dem nachherigen Erkalten der Lösung zuerst unverändertes gelbes Salz, dann aber eine neue Verbindung als weifslicher Niederschlag aus. Durch fortgesetztes Kochen mit überschüssigem Ammoniak kann nach und nach die ganze Menge des gelben Salzes in die neue weifsliche Verbindung übergeführt werden. Diese hat die Zusammensetzung $IrClN_2H_6$; sie entwickelt mit Alkalien in der Kälte keine Spur Ammoniak, auch beim Erhitzen nur wenig :

	berechnet	gefunden	
Ir	58,68	57,13	58,24
Cl	20,09	20,53	20,71
2 NH_3	20,23	20,95	20,51
	100,00	98,61	99,46

Bei Behandlung dieser Verbindung mit Schwefelsäure von mittlerer Concentration entsteht unter Entwicklung von Salzsäure das schwefelsaure Salz einer Base IrN_2H_6O, welches in rhombischen Prismen krystallisirt, durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann, und sich leicht in siedendem, schwer

in kaltem Wasser, kaum in Alkohol löst. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist IrN_3H_6O, SO_3 :

	berechnet	gefunden	
Ir	54,67	54,75	54,65
2 NH_3	18,76	—	18,74
O	4,43	—	—
SO_3	22,14	22,17	22,11
	100,00		

Durch Erhitzen der Verbindung $IrClN_3H_6$ mit Salpetersäure oder durch Zersetzung des eben erwähnten schwefelsauren Salzes mittelst salpetersauren Baryts kann das salpetersaure Salz IrN_3H_6O, NO_3 erhalten werden. Es bildet gelbe Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und sich dann plötzlich mit Flamme zersetzen.

Ueber die Einwirkung der Osmiumsäure auf organische Substanzen.

Buttlerow*) hat hierüber Versuche angestellt. Die angewendete Osmiumsäure war bereitet durch Zusammenschmelzen von Osmium-Iridium mit dem zweifachen Gewicht Aetzkali in einem eisernen Gefäfs und halbstündiges Erhitzen bis zum Weifsglühen, Ausziehen der zerstofsenen erkalteten Masse mit Wasser, wo ruthenium- und osmiumsaures Kali gelöst wurden, während Iridiumsäure, Iridiumoxyd und unzersetztes Osmium-Iridium als Rückstand blieben, der abermals mit Salpeter und Aetzkali geschmolzen wurde. Die orangefarbene Lösung der Kalisalze wurde mit Salpetersäure neutralisirt, wobei Rutheniumoxyd gemengt mit etwas Osmiumoxyd

*) Petersb. Acad. Bull. X, 177.

als schwarzer Niederschlag sich ausschied, und osmiumsaures Kali gelöst blieb. Letzteres wurde mit überschüssiger Salpetersäure destillirt und das Destillat, welches Osmiumsäure, Salpetersäure und salpetrige Säure enthielt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Aetzkali versetzt und abermals destillirt. Die so erhaltene wässerige Osmiumsäure war rein und enthielt, wie sie zu den folgenden Versuchen angewendet wurde, 2,9 bis 3 pC. Osmiumsäure.

Auf *Rohrzucker* wirkte solche wässerige Osmiumsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht bemerkbar ein; bei 60° ging allmälig Einwirkung vor sich, die Flüssigkeit färbte sich durch ausgeschiedenes Osmiumoxyd schwarz, welches erst nach Erhitzen der Flüssigkeit mit Aetzammoniak durch Filtration getrennt werden konnte. Bei Einwirkung von weniger Osmiumsäure bildete sich etwas Kohlensäure, und der Geruch der Osmiumsäure wurde durch den der Ameisensäure ersetzt. Nach wiederholtem Zusatz von Osmiumsäure zu der Flüssigkeit, bis nach längerer Digestion der Geruch der Osmiumsäure nicht mehr verschwand, war der Zucker in Oxalsäure verwandelt. — Die Einwirkung der Osmiumsäure auf *Kartoffelstärkmehl* war der auf Zucker ganz ähnlich; auch *arabisches Gummi* wurde durch Osmiumsäure, schon in der Kälte langsam, unter Bildung von Oxalsäure oxydirt. — *Gerbsäure* gab mit Osmiumsäure eine tief dunkelblaue, nur in sehr dünnen Schichten durchsichtige Flüssigkeit, die nicht mehr nach Osmiumsäure roch und beim Abdampfen eine glänzende schwarzblaue lösliche amorphe Schichte hinterliefs. Erst beim Auflösen derselben in einer grofsen Quantität Osmiumsäure begann die Oxydation der Gerbsäure, die durch Erwärmen sehr beschleunigt wurde; es bildete sich dabei Oxalsäure, eine huminähnliche Substanz und eine krystallisirbare Säure, die Korksäure zu seyn schien. — Auch *Indigoblau*, auf nassem Wege dargestellt, gab mit Osmiumsäure zuletzt Oxalsäure;

durch Sublimation dargestelltes Indigoblau widerstand der Einwirkung der Osmiumsäure hartnäckiger. — *Salicin* wurde durch Osmiumsäure zu salicyliger Säure, Salicylsäure und Oxalsäure. — *Harnsäure* gab damit verschiedene Producte, unter denen sich nur Oxalsäure und Harnstoff unzweifelhaft nachweisen liefsen. — *Terpentinöl* wurde dadurch zu einem schwarzgefärbten dickflüssigen Harz. — *Mannit* widerstand lange Zeit der Einwirkung der Osmiumsäure, selbst bei erhöhter Temperatur; *Glycerin* gab damit eine amethystfarbene Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak saphirblau wurde.

Darstellung von reinem Silber aus Chlorsilber.

C. Brunner*) empfiehlt zur galvanischen Zersetzung des Chlorsilbers folgendes Verfahren. Das gut ausgewaschene Chlorsilber wird in eine Schale von Silber, Platin oder Kupfer gebracht, welche auf der äufseren Fläche dergestalt mit Wachs überzogen ist, dafs nur in der Mitte des Bodens, je nach der Gröfse der Schale, eine runde Fläche von 1 bis 2 Zoll Durchmesser von Wachs frei bleibt. Auf den Boden einer gröfseren irdenen Schale legt man eine Scheibe von amalgamirtem Zink, so dafs die vom Wachs freigelassene Stelle das Zink berührt. In den Apparat gieſst man mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser, so dafs dasselbe in der äufseren Schale oberhalb des Randes des inneren steht und diese also ganz in das Wasser versenkt ist. Die Zersetzung des Chlorsilbers beginnt alsbald vom Rand aus unter dunkelgrauer Färbung, und ist bei gehörigem Verhältnifs der Säure und der angewandten Zinkplatte in 24 bis 48 Stunden vollendet. Das erhaltene Silber wird mit Wasser ausgewaschen, und ein

*) Pogg. Ann. LXXXV, 462.

etwaiger kleiner Rückhalt von Chlorsilber durch verdünntes Ammoniak ausgezogen. Das so bereitete Silber ist vollkommen rein.

---

b. Organische Chemie.

Ueber das Doppelsalz aus chromsaurem Kali und Cyanquecksilber.

Rammelsberg hatte früher *) für dieses Doppelsalz die Formel 2 (KO, CrO_3) + 3 HgCy aufgestellt, statt deren Poggiale **) und L. Gmelin ***) die Formel KO, CrO_3 + 2 HgCy für wahrscheinlicher hielten. Rammmelsberg hat jetzt †) neue Analysen zur Bestätigung der von ihm aufgestellten Formel mitgetheilt. Aus der Auflösung von 1 Theil chromsaurem Kali und 3 Theilen Cyanquecksilber krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten zuerst Cyanquecksilber, dann erscheinen die durchsichtigen rothgelben Krystalle des Doppelsalzes. Nimmt man nur 2 Theile Cyanquecksilber, so ist die vorangehende Abscheidung von Cyanquecksilber sehr unbedeutend. Es wurden gefunden in dem Doppelsalz aus solchen verschiedenen Auflösungen (*a* und *b*), und dem durch Umkrystalliren gereinigten Doppelsalz (*c*), verglichen mit der Berechnung :

	a	*b*	*c*		berechnet
Chromsäure	17,10	18,66	19,29	2 CrO_3	17,55
Kali . . .	15,78	17,29	17,36	2 KO	16,44
Quecksilber	50,68	48,79	50,40	3 Hg	52,36
Cyan . .	—	—	—	3 Cy	13,65
					100,00

*) Pogg. Ann. XLII, 131.
**) Compt. rend. XXIII, 752.
***) Handb. d. Chem. 4. Aufl. IV, 420.
†) Pogg. Ann. LXXXV, 145.

Ueber eine neue Säure aus den Mutterlaugen von Knallquecksilber.

Cloëz*) theilt folgende Angaben mit über eine eigenthümliche Säure in der Mutterlauge, welche übrig bleibt, wenn Salpetersäure auf Weingeist bei Gegenwart von salpetersaurem Quecksilber einwirkte, und das Knallquecksilber sich abgeschieden hat.

Zur Darstellung dieser Säure sättigt man die Mutterlauge mit kohlensaurem Kalk, und destillirt das Filtrat im Wasserbad. Das Destillat enthält Aldehyd, Salpeteräther, Ameisenäther und Essigäther; im Destillationsgefäfs bleibt ein schwarzer Rückstand von Syrupconsistenz, der nach Caramel riecht und aus mehreren Substanzen besteht. Er enthält viel salpetersauren und ameisensauren Kalk, etwas essigsauren Kalk und eine gewisse Menge von dem Kalksalz der eigenthümlichen Säure. Ueberläfst man diese Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so bildet sich eine krystallinische, aus Kalksalzen bestehende Masse; der aufgelöst bleibende salpetersaure Kalk wird abgegossen und der von der krystallinischen Masse aufgesogene durch Waschen derselben mit Weingeist entfernt. Nach dem Lösen der krystallinischen Masse in Wasser setzt man eine zur Fällung des Kalks gerade zureichende Menge Oxalsäure zu, und destillirt aus dem Filtrat die Ameisensäure und die Essigsäure ab, wo im Destillationsgefäfs eine syrupartige, bräunlich gefärbte, stark saure Flüssigkeit bleibt, die man mittelst mit Salzsäure ausgewaschener Thierkohle entfärben kann. Diese Säure wird wiederum mit Kalk verbunden, und das Kalksalz durch wiederholte Krystallisation gereinigt. Es gleicht dem milchsauren Kalk und bildet, wie

*) Compt. rend. XXXIV, 364.

dieser, zusammengewachsene leichte kleine Warzen, unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, dafs es in siedendem Weingeist ganz unlöslich ist. Durch Zersetzung des reinen Kalksalzes mittelst Oxalsäure erhält man eine farblose Säure, die durch Eindampfen im Wasserbad und dann im luftleeren Raum über Schwefelsäure bei 66° möglichst concentrirt eine der Milchsäure ähnliche syrupartige, farb- und geruchlose Flüssigkeit ist, vom spec. Gewicht 1,197 bei 13° und von der Zusammensetzung $C_4H_4O_6$. Sie ist hiernach der Milchsäure $C_6H_6O_6$ homolog, und mit Rücksicht hierauf bezeichnet sie Cloëz als *Homolactinsäure* *). Diese Säure zieht die Feuchtigkeit der Luft an, und löst sich vollständig in Alkohol und in Aether; sie coagulirt die Milch; sie löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung. In einer geschlossenen Röhre oder Retorte über 200° erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung weifser Dämpfe, die sich zu einem weifsen festen Körper verdichten, und hinterläfst sie einen kohligen Rückstand. — Das Silbersalz dieser Säure krystallisirt in langen dünnen Blättern, die farblos und wasserfrei sind, die Zusammensetzung AgO, $C_4H_3O_5$ haben, und in kaltem Wasser nur wenig löslich sind.

Ueber die Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Gerbsäure.

A. Knop und W. Knop **) fanden hinsichtlich der Einwirkung von schwefliger Säure und Ammoniak auf Eichen-

*) Die Zusammensetzung dieser Säure ist dieselbe, wie die der von Strecker und Socoloff untersuchten Glycolsäure (diese Annalen LXXX, 38).

**) Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, 1852, 417.

gerbsäure Folgendes. Fügt man zu einer Lösung von Gerbsäure in Alkohol eine Mischung von etwa 1 Theil vollkommen übersättigten schwefligsauren Ammoniaks und 5 bis 6 Theilen Ammoniak, so tritt lebhaftes Erwärmen ein, es wird viel Ammoniak gebunden, und die Flüssigkeit färbt sich dunkler, jedoch nicht so dunkel, wie bei dem Sieden der Gerbsäure mit Ammoniak allein. Nach Zusatz von so viel der ammoniakalischen Mischung, dafs die Flüssigkeit nach Ammoniak riecht, wird diese im Wasserbad eingedampft, wobei eine klebrige braune Masse von eigenthümlichem Geruch und complicirter Zusammensetzung zurückbleibt. Bei dem Kochen derselben mit Alkohol bilden sich zwei Schichten, eine obere hellere, und eine untere braune dickflüssige. Beide werden getrennt, letztere wiederholt mit Alkohol ausgekocht, und die alkoholischen Auszüge vereinigt und abgedampft. Hierbei scheidet sich eine weifse Substanz in kleinen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Sie bildet blendend weifse, fettglänzende, nahezu quadratische Tafeln, ist ziemlich schwerlöslich in Wasser, noch schwerer löslich in solchem, das mit etwas Salzsäure versetzt ist, in diesen Flüssigkeiten in der Hitze leichter löslich. Bei dem Zutritt der geringsten Menge Eisen, z. B. durch Eisengehalt des Papiers, werden die Krystalle milchblau gefärbt. Kalilauge zersetzt die neue Verbindung schnell mit rothbrauner Färbung; Ammoniak zersetzt sie gleichfalls, wobei je nach dem Zutritt der Luft die Färbung blau, purpur, und dann rothbraun ist. Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt die Verbindung Ammoniak, dem eine flüchtige Base, Anilin oder eine ähnliche, beigemengt ist. Wird die Verbindung mit concentrirter Platinchloridlösung übergossen und unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und Salpetersäure damit erhitzt, so scheidet sich fast der ganze Stickstoffgehalt der Verbindung in Form von Ammoniumplatin-

chlorid aus, während die Säure vollständig unter Aufbrausen zerlegt wird. — Die Zusammensetzung dieser Verbindung, welche als *Tannigenamsäure* bezeichnet wurde, ist im krystallisirten Zustand $C_{42}H_{20}N_3O_{23} + 9\,HO$, nach dem Trocknen bei 120° $C_{42}H_{20}N_3O_{23}$:

Getrocknet:

	berechnet	gefunden
C_{42}	50,60	50,60
H_{20}	4,02	4,06
N_3	8,42	8,17
O_{23}	36,96	37,17
	100,00	100,00

Krystallisirt:

	berechnet	gefunden			
$C_{42}H_{20}N_3O_{23}$	86,0	86,1	86,1	85,7	85,9
9 HO	14,0	13,9	13,9	14,3	14,1
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Die Beziehungen, in welchen diese neue Verbindung zur Gerbsäure und zur Gallussäure steht, wollen die Verfasser später genauer untersuchen. Sie heben zunächst nur hervor, dafs das Ammoniaksalz der Gallussäure (diese dreibasisch genommen) $C_{42}H_{18}O_{30} + 3\,NH_4O = C_{42}H_{30}N_3O_{33}$ sich von der neuen Verbindung im krystallisirten Zustand $C_{42}H_{29}N_3O_{32}$ nur durch den Mehrgehalt der Elemente von 1 Aeq. Wasser unterscheidet.

Ueber die Farbstoffe des Gelbholzes.

R. Wagner*) hat in einer dritten Abhandlung über die Farbstoffe des Gelbholzes hauptsächlich die Identität der

*) Journ. f. pr. Chem. LV, 65. Hinsichtlich der beiden früheren Abhandlungen Wagner's über diesen Gegenstand vgl. diese Annalen LXXVI, 347 und LXXX, 315.

Brenzmoringerbsäure und des Brenzcatechins festgestellt, welche er schon früher *) vermuthet hatte. Die Brenzmoringerbsäure $C_{12}H_6O_4$, welche er früher auch als Phensäure oder Phenylsäure bezeichnet hatte, nennt er jetzt Oxyphensäure.

Zur Darstellung von Brenzcatechin unterwarf er gröblich gepulvertes Catechu der trockenen Destillation, befreite die aus dem sauren Destillat nach einigen Tagen bei freiwilligem Verdunsten sich bildende schwarze krystallinische Masse durch Auspressen zwischen Fliefspapier von anhängendem Theer, und reinigte sie durch wiederholtes Sublimiren. Die so erhaltenen breiten, glänzenden, weifsen Blättchen von Brenzcatechin schmelzen, vorher bei 80° getrocknet, bei 110 bis 115°, verdampfen aber bemerkbar schon bei 50 bis 60°; das geschmolzene Brenzcatechin kommt bei 240 bis 250° in lebhaftes Sieden. Die Lösungen in Wasser und Weingeist reagiren schwach sauer. Ein mit Salzsäure oder Salpetersäure getränkter Span aus weichem Holze wird durch die wässerige Lösung des Brenzcatechins, ebenso wie durch die der Brenzmoringerbsäure, violett gefärbt, und verhält sich auch gegen andere Reagentien wie diese.

Bei der Analyse des Brenzcatechins ergab sich dafür dieselbe Zusammensetzung, wie für die Brenzmoringerbsäure gefunden worden war und bei neuen Analysen der bei 40 bis 50° getrockneten Säure abermals gefunden wurde :

		gefunden			
	berechnet	Brenzcatechin	Brenzmoringerbsäure		
C_{12}	65,45	65,32	65,51	65,45	65,61
H_6	5,46	5,64	5,86	5,62	5,68
O_4	29,09	—	—	—	—
	100,00				

*) Diese Annalen LXXX, 317.

Dieselbe Substanz scheint sich auch bei der trockenen Destillation von Ammoniakgummi und von Peuçedanin *) zu bilden.

Bei der Einwirkung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Brenzmoringerbsäure bildet sich Chloranil $C_{12}Cl_4O_4$:

$$C_{12}H_6O_4 + 10\ Cl = C_{12}Cl_4O_4 + 6\ ClH.$$

Als Substitutionsproducte, welche von der Brenzmoringerbsäure $C_{12}H_6O_4$ abzuleiten sind, betrachtet Wagner die von Saint-Evre **) durch Einwirkung von Chlor auf benzoësaures Kali erhaltene und als Chloroniceïnsäure bezeichnete Säure $C_{12}H_5ClO_4$, und die aus dieser durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entstehende $C_{12}H_4(NO_4)ClO_4$, ferner die Styphninsäure (Oxypikrinsäure) $C_{12}H_3N_3O_{16} = C_{12}H_3(NO_4)_3O_4$. Dafs sich letztere Säure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brenzmoringerbsäure bilde, hält Wagner für wahrscheinlich; er beobachtete, dafs bei dieser Einwirkung aufser Oxalsäure auch eine Nitrosäure entsteht (letztere auch beim Eintragen von Brenzmoringerbsäure in eine Mischung von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure), von der indefs nur zu ermitteln war, dafs sie von Pikrinsäure verschieden ist.

Ueber die Zersetzung des citronsauren Kalks in Berührung mit faulendem Käse.

H. How ***) hat hierüber Versuche angestellt. Krystallisirte Citronsäure wurde mit einem Ueberschufs von kohlen-

*) Vergl. diese Annalen LXXII, 308.

**) Diese Annalen LXX, 257.

***) London Chem. Soc. Quart. Journ. V, 1.

saurem Kalk und etwas Wasser zu einem dünnen Teige angerieben, nach Aufhören des Aufbrausens ¼ des Gewichts der Citronsäure an Quarkkäse zugemischt, und die Mischung mit dem 10 fachen Volum Wasser in einer mit Gasentwicklungsrohr versehenen Flasche bei 27 bis 38° C. sich selbst überlassen. Die stinkende Fäulnifs zeigte sich nach 3 Tagen und schien nach 10 Tagen am lebhaftesten zu seyn; das sich zu dieser Zeit entwickelnde Gas enthielt etwa 2 Volume Kohlensäure auf 1 Volum Wasserstoff; später entwickelte sich weniger Gas, und in diesem wurde der Wasserstoff überwiegend und betrug zuletzt ¾ des Volums des entweichenden Gases. Nach 22 Tagen wurde die Einwirkung unterbrochen. Unter den Producten liefs sich Bernsteinsäure nicht auffinden. Die von dem überschüssigen kohlensauren Kalk und unzersetzten Käse abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron gefällt; die vom Niederschlag getrennte und zu Syrupdicke eingedampfte Flüssigkeit wurde bei dem Erkalten fast ganz zu einer festen, nicht krystallinischen Masse, die mit Wasser und Schwefelsäure destillirt ein saures, nach einer fetten Säure riechendes Destillat gab, welches in 3 Portionen gesondert aufgefangen wurde. Mit der zuerst übergegangenen Portion saurer Flüssigkeit wurde durch Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd ein Silbersalz dargestellt, das nahezu (Analyse I) die Zusammensetzung eines Doppelsalzes von essigsaurem und propionsaurem (metacetonsaurem) Silberoxyd, $AgO, C_4H_3O_3 + AgO, C_6H_5O_3$ ergab; dieselbe Zusammensetzung (Analyse II) ergab ein Silbersalz, zu dessen Bereitung die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, dann das Bleisalz mit Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C_{10}	17,23	16,63	17,07
H_8	2,29	2,51	2,58
O_8	18,39	—	—
Ag_2	62,09	62,52 61,68	62,50
	100,00		

Die Säure in den zwei letzten Portionen der überdestillirten sauren Flüssigkeit war nur Essigsäure.

Bei einem zweiten Versuch, wo Citronsäure mit kohlensaurem Kalk zusammengerieben, ⅓ von dem Gewicht der Säure an Quarkkäse zugesetzt und die Mischung, mit Wasser zum dünnen Teig angerührt, in einem offenen Gefäfse stets bei 38° C. drei bis vier Wochen lang sich selbst überlassen wurde, bildete sich nur Essigsäure.

Ueber Cocinon, Laurostearon und Myriston.

Delffs*) hat die Unsicherheit in einzelnen Angaben über die verschiedenen Acetone, die sich von Säuren $C_nH_nO_4$ ableiten, namentlich hinsichtlich der Siedepunkte und Schmelzpunkte, hervorgehoben, zur Berichtigung und Ergänzung des hierüber Bekannten selbst das Aceton der Cocinsäure**), das Cocinon, untersucht, und Overbeck***) zur Untersuchung der Acetone der Myristinsäure und der Laurostearinsäure, des Myristons und des Laurostearons, veranlafst.

Um die Beimengung von Kohlenwasserstoffen zu diesen Acetonen zu verhüten, wurden die Säuren nicht mit einem

*) Pogg. Ann. LXXXVI, 587.

**) Cocinsäure nennt Delffs mit Saint-Evre (diese Annalen LXIV, 341) eine aus Cocosnufsöl dargestellte Säure $C_{12}H_{22}O_4$.

***) Pogg. Ann. LXXXVI, 591.

Ueberschufs von Kalk oder Baryt destillirt, sondern das neutrale Kalk- oder Barytsalz der Destillation unterworfen. Da indessen doch stets häufiges Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol zur Reindarstellung dieser Acetone, bis der Schmelzpunkt constant bleibt, nothwendig ist, hält es Delffs nicht für nothwendig, die Säuren selbst erst im reinen Zustand darzustellen, sondern es genüge, die verseiften Fette mit Chlorcalcium zu fällen, und den ausgewaschenen und im Wasserbad getrockneten Niederschlag der Destillation zu unterwerfen.

Cocinon $C_{42}H_{42}O_2$ krystallisirt aus der Lösung in heifsem absolutem Alkohol in leichten, blendend weifsen Schuppen; nach dem Schmelzen erstarrt es zu einer krystallinischen, wallrathähnlichen Masse. Es ist geruch- und geschmacklos, und löst sich leichter in Aether, als in absolutem Alkohol. Sein Siedepunkt liegt erst über dem des Quecksilbers.

Laurostearon $C_{46}H_{46}O_2$ wurde in ähnlicher Weise wie das Myriston dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in blendend weifsen Schuppen, erstarrt nach dem Schmelzen zu einer strahlig-krystallinischen Masse, und wird beim Zerreiben stark electrisch.

Myriston $C_{50}H_{50}O_2$ wurde in folgender Weise dargestellt. Zur Gewinnung von hinlänglich reinem Myristin wurde käufliche Muscatbutter in Aether gelöst, das auskrystallisirende unreine Myristin wiederholt umkrystallisirt und dann zur Entfernung des noch anhängenden ätherischen Oels im Wasserbad längere Zeit im Schmelzen erhalten, dann aus einer Mischung von gleichen Theilen Aether und 96 procentigem Weingeist krystallisirt, mit Natron verseift, die heifse Lösung der Seife mit heifser Chlorcalciumlösung gefällt, der myristinsaure Kalk im Wasserbad getrocknet und in kleinen Portionen bei allmälig steigender, gleichmäfsiger Erwärmung der Destillation unterworfen. Das Myriston setzt sich in farblosen,

im Halse der Vorlage erstarrenden Tropfen ab; beim Auftreten braun gefärbter Tropfen wird die Destillation unterbrochen. Mehrmals aus absolutem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt, bildet das Myriston blendendweifse, perlmutterglänzende, geruch- und geschmacklose Schuppen. Das geschmolzene erstarrt strahlig-krystallinisch. Beim Zerreiben wird es stark electrisch.

Cocinon.				Laurostearon.			
	berechnet	gefunden			berechnet	gefunden	
C_{42}	81,29	—	81,29	C_{46}	81,65	81,42	81,04
H_{42}	13,55	13,76	13,86	H_{46}	13,61	13,82	14,10
O_2	5,16	—	4,85	O_2	4,74	4,76	4,86
	100,00		100,00		100,00	100,00	100,00

Myriston.

	berechnet	gefunden	
C_{50}	81,96	81,81	81,81
H_{50}	13,65	14,07	13,95
O_2	4,39	4,12	4,24
	100,00	100,00	100,00.

Es wurde gefunden der Schmelzpunkt

des Cocinons $C_{42}H_{42}O_2$ bei 58°

„ Laurostearons $C_{46}H_{46}O_2$ „ 66

„ Myristons $C_{50}H_{50}O_2$ „ 75.

Ueber isomere Modificationen der Fette.

P. Duffy*) hat über isomere Zustände des Stearins und anderer ähnlicher Fette Folgendes gefunden.

Der Schmelzpunkt des Stearins aus Hammeltalg wird gewöhnlich zu 62 bis 62,25° angegeben. Bei wiederholtem Umkrystallisiren von Hammelfett aus der ätherischen Lösung

*) Chem. Soc. Quarterly Journal V, 197.

erhielt Duffy zuletzt ein bei beträchtlich höherer Temperatur schmelzendes Stearin. Bei den ersten 5 bis 6 Krystallisationen wurde etwa das 10- bis 15fache von dem Volum der zu lösenden Substanz an Aether angewendet; bei den späteren Krystallisationen mehr, bis zu dem 100fachen von dem Volum der zu lösenden Substanz. Die Mutterlauge wurde von den aus der erkaltenden Lösung ausgeschiedenen Krystallen abgegossen, wenn die Temperatur auf 16° gesunken war. Nach der 5ten Krystallisation war der Schmelzpunkt 61,3°, nach der 17ten 63°, nach der 32ten etwa 64,2°; bei dieser letzten Krystallisation wurden nur 8 Grm. Substanz erhalten, während das Krystallisiren ursprünglich mit 2 Kilogramm Hammeltalg begonnen worden war. Der Schmelzpunkt wurde bestimmt, indem ein Kügelchen der Substanz an eine Schlinge von Platindraht angeschmolzen und an dieser in einem mit Wasser gefüllten Glase erwärmt wurde; als Schmelztemperatur wurde diejenige angenommen, bei welcher sich zuerst eine schmale Schichte flüssigen Fetts um das Kügelchen zeigte.

Das Stearin ergab folgende merkwürdige Veränderungen im Schmelzpunkt, ohne dafs sich seine Zusammensetzung änderte. Geschmolzen erstarrte es beim Erkalten meistens erst bei 12,2 bis 12,8° unter seinem Schmelzpunkt, manchmal — ohne dafs mechanisch wirkende Umstände, Erschütterung z. B., von Einflufs gewesen wären — schon etwa 2° unter dem Schmelzpunkt. Letzteres war der Fall, wenn das geschmolzene Stearin nur 1 bis 2° über seinen Schmelzpunkt erhitzt gewesen war; ersteres, wenn es 4° und mehr über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden war. Wurde das bei 12,2° unter seinem Schmelzpunkt erstarrte Stearin wieder um 1° über die Erstarrungstemperatur erwärmt, so wurde es weniger undurchsichtig, fast durchsichtig, wie wenn es eine Schmelzung erlitte; aber bei gleichbleibender oder bei steigender Temperatur wurde es bald wieder undurchsichtig. Dafs indefs

hierbei wirklich Schmelzung eintritt, und zwar vollständigere, wenn das erstarrte Stearin plötzlich in etwa 2° über die Erstarrungstemperatur erwärmtes Wasser gebracht wird, ergab sich aus folgendem Versuch, der mit weniger reinem, schon bei 63° schmelzendem Stearin, welches diese Veränderung im Schmelzpunkt gleichfalls zeigt, angestellt wurde. Ein Körnchen dieser Substanz wurde in einer an einem Capillarrohr unten angebrachten Erweiterung in Wasser von 53,6° getaucht, und an dem oberen Ende des Capillarrohrs gesaugt, wo das Stearin durch das letztere hindurch ging, also geschmolzen war.

Das bei 63° schmelzende (noch nicht ganz reine) Stearin ist Eine Modification dieser Substanz; das 4° über den Schmelzpunkt erhitzte und dann bei 12° unter demselben erstarrte, schon bei 53,6° schmelzende Stearin ist eine zweite Modification derselben Substanz. Ist die letztere wieder erstarrt (was wie bemerkt bei der Schmelztemperatur und selbst bei etwas höherer Temperatur alsbald eintritt), so ist sie in die erstere übergegangen und schmilzt nun erst bei 63°. Duffy glaubt, dafs der wahre Schmelzpunkt der bei niedrigerer Temperatur schmelzenden Modification mit dem Erstarrungspunkt der anderen, bei höherer Temperatur schmelzenden Modification identisch sey, und findet einen Grund für diese Annahme darin, dafs schon ein längeres Erwärmen des Stearins mit niedrigerem Schmelzpunkt auf diese Erstarrungstemperatur dasselbe in Stearin mit höherem Schmelzpunkt umwandelt.

Das Stearin, welches nur 1 bis 2° über seinen Schmelzpunkt erhitzt war, erstarrt schon 1 bis 2° unter demselben, und zwar nicht plötzlich, wie das bei 12° unter dem Schmelzpunkt erstarrende Stearin, sondern langsam und zu einer undurchsichtigeren und zerreiblichen Masse. Es ist nun in eine dritte Modification übergegangen, deren Schmelzpunkt

etwa 3,5° über dem der gewöhnlichen liegt (bei 66,5°, wenn ursprünglich bei 63° schmelzendes Stearin angewendet wurde).

Duffy bezeichnet als erste Modification die mit dem niedrigsten Schmelzpunkt (bei dem von ihm vorzugsweise untersuchten Stearin 51°); als zweite die mit dem mittleren Schmelzpunkt (63°); als dritte die mit dem höchsten Schmelzpunkt (66,5°). Letztere ist die eigentlich krystallinische Modification, und merkwürdiger Weise ist es diese dritte, früher nicht beachtete Modification, in welcher sich das aus ätherischer Lösung krystallisirte Stearin befindet. Nach dem Schmelzen dieser dritten Modification bleibt die Masse flüssig bis zum Erstarrungspunkt der ersten Modification; diese wird durch Schmelzen und bald darauf eintretendes Erstarren zur zweiten; letztere wird durch Schmelzen und Erhitzen um 4° über den Schmelzpunkt beim Erstarren zur ersten, durch Schmelzen und Erhitzen um 1 bis 2° über den Schmelzpunkt zur dritten.

Zwischen den Schmelzpunkten der ersten und der zweiten Modification bilden sich die zweite und die dritte Modification, die zweite vorzugsweise in der Nähe des niederen, die dritte vorzugsweise in der Nähe des höheren Schmelzpunkts, ohne dafs indefs eine bestimmte Temperatur die Bildung der einen oder der anderen Modification scharf abgrenzte. Bei Anwendung von Stearin, dessen drei Modificationen die Schmelzpunkte 51°, 63°, 66,5° besafsen, bildete sich unter 56° nur die zweite Modification, bei 56,5° ein Gemenge derselben mit der dritten, bei 57° und allen Temperaturen bis zu 66,5° nur die dritte Modification.

Bei Anwendung von unreinerem Stearin, dessen mittlerer Schmelzpunkt z. B. bei 61° liegt, ist die dritte Modification nur durch Krystallisation aus Aether oder einem andern Lösungsmittel darstellbar. Bei sehr reinem Stearin, für dessen erste Modification der Schmelzpunkt bei 52°, für dessen dritte derselbe bei 69,7° lag, ist die zweite Modification schwierig

zu erhalten; ein solches Stearin wurde bei langsamem Erwärmen von 52 auf 69,7° bei keiner der zwischenliegenden Temperaturen flüssig; doch zeigte es Schmelzung, dem Schmelzpunkt der zweiten Modification entsprechend, wenn es bei 52° zum Schmelzen und Erstarren gebracht und dann rasch auf 65,5° erhitzt wurde. Je schwieriger sich mit der zunehmenden Reinheit des Stearins die zweite Modification erhalten liefs, um so mehr von der dritten bildete sich schon in der Nähe des Schmelzpunkts der ersten Modification. Man könnte hiernach glauben, ganz reines Stearin zeige nur die erste und die dritte Modification, und was als zweite Modification bezeichnet wurde, sey nur eine Mischung der beiden andern, deren Existenz irgendwie durch Verunreinigungen bedingt sey; Duffy ist indessen dieser Ansicht nicht, weil sich für die zweite Modification nicht veränderliche Schmelzpunkte hervorrufen lassen, wie es der Fall seyn müfste, wenn man bei einem Gemenge der ersten und der dritten Modification das Mengungsverhältnifs abänderte.

Auch die specifischen Gewichte der drei Modificationen sind etwas verschieden, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht (die specifischen Gewichte beziehen sich auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit).

Schmelzp. d. 3. Modification	Temperatur f. d. spec. Gew.	Spec. Gewicht der Modificationen			Spec. Gew. im flüssigen Zust.
		1	2	3	
65°	15°	0,9872	—	—	—
66,5	15	0,9877	—	—	—
	15	0,9867	1,0101	1,0178	—
	15	—	—	1,0179	—
69,7	51,5	0,9600	—	1,0090	—
	65,5	—	—	0,9931	0,9245
	68,2	—	—	0,9746	—

Hiernach verändert die Dichtigkeit sich nicht wesentlich mit der Reinheit (die Veränderung der letztern nach der Ver-

änderung des Schmelzpunkts bemessen), wohl aber je nach der Modification, so dafs die dritte Modification specifisch schwerer als die zweite, und diese specifisch schwerer als die erste ist.

Keine der drei Modificationen leitet die Electricität.

Das Vorhandenseyn dreier Modificationen ist nicht auf das Stearin aus Hammeltag beschränkt. Auch das Stearin aus Ochsentalg zeigte dieselben; 2 Kilogramm des letzteren Talges gaben nach 18maligem Umkrystallisiren aus Aether nur 1 Grm. bei 63° schmelzende Substanz, welche sich dem Stearin aus Hammeltag mit demselben Schmelzpunkt gleich verhielt. Bei dem Stearin aus Hammeltag wie bei dem aus Ochsentalg liefs sich durch noch so häufiges Umkrystallisiren nie erreichen, dafs das bei der letzten Krystallisation im Aether gelöst Bleibende denselben Schmelzpunkt wie das Auskrystallisirte zeige; der des letzteren lag immer noch um 2 bis 3° höher, als der des ersteren.

Aus einem Pflanzentalg von unbekanntem Ursprung wurde durch 1maliges Umkrystallisiren aus Alkohol und 5maliges Umkrystallisiren aus Aether ein dem Stearin ähnliches Glycerinfett erhalten, welches gleichfalls verschiedene Modificationen annahm; doch bildete sich, wie bei dem reinen Stearin, die zweite Modification weniger leicht, und liefs sie sich nur indirecter nachweisen.

Die entsprechenden Modificationen des Stearins aus Hammeltag, des Stearins aus Ochsentalg und des Fetts aus Pflanzentalg zeigen unter dem Mikroscop dasselbe Aussehen. Die erste Modification bildet sich beim Erstarrungspunkte rasch in strahligen Warzen; die zweite Modification ist blätterig; die dritte Modification ist vollkommen krystallinisch.

Auch Palmitin, aus Palmöl durch 12- bis 13maliges Umkrystallisiren aus Aether dargestellt, Margarin aus Butter und das feste Fett aus Menschenfett, durch 1malige Krystallisation aus

Alkohol und 2malige aus Aether dargestellt, zeigten ähnliche Verschiebungen des Schmelzpunkts. Hingegen zeigten sich diese weder bei Elaïdin, noch bei Cocinin oder einer anderen der in der folgenden Tabelle noch aufgezählten Substanzen.

	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt der Modific.		
		1	2	3
Stearin aus Hammeltalg . .	51,7°	52,0°	64,2°?	69,7°
Stearin aus Ochsentalg . .	50,5	51,0	63,0	67,0
Festes Fett aus Pflanzentalg	45,0	45,6	62,0	64,5
Palmitin aus Palmöl . . .	45,5	46,0	61,7	62,8
Margarin aus Butter . . .	40,0	40,5	51,0	52,6
Margarin (?) aus Menschenfett	43,5	44,2	54,5	56,0
Cocinin	29,3	33,5		
Elaïdin	23,7? 28,0?	38,0		
Stearinsäure	65,8	68,0		
Palmitinsäure	59,0	61,0		
Margarinsäure aus Butter . .	50,5	52,3		
Stearinsäure-Aether . . .	33,0	33,7		
Cerotinsäure-Aether . . .	60,0	60,3		
Cerotin	81,0	81,0		
Ceroten	57,0	57,8		
Chinesisches Wachs . . .	80,5	81,0		
Paraffin	43,5	43,5		

Ueber die Zusammensetzung des Hammeltalgs, des Menschenfetts und des Wallraths.

Heintz*) hat neue Untersuchungen über diese Fette angestellt, und folgende Resultate mitgetheilt.

Bei einer früheren Untersuchung über das Menschenfett**) war Heintz zu der Schlufsfolgerung gekommen, es seyen

*) Pogg. Ann. LXXXVII, 553.

**) Diese Annalen LXXX, 297.

in den Verseifungsproducten desselben Stearophansäure, Anthropinsäure, Margarinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und noch eine andere flüssige Säure neben Glycerin enthalten. — Bei der Untersuchung des Hammelfetts schienen sich ihm zuerst ähnliche Resultate zu ergeben; namentlich wurde der flüssige Theil des Hammelfetts eben so zusammengesetzt gefunden, wie der des Menschenfetts. Die aus dem Hammelfett mit Kali bereitete Seife wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das feste Gemenge der ausgeschiedenen fetten Säuren in wenig heifsem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten der Lösung die Flüssigkeit abgepreſst und dieselbe Operation mit dem festen Preſsrückstand noch dreimal wiederholt. Das aus der in Alkohol gelöst bleibenden Säure nach Gottlieb's Methode *) dargestellte Barytsalz war auch wieder nicht reiner ölsaurer Baryt, sondern enthielt, wie Heintz auch für das aus Menschenfett dargestellte entsprechende Barytsalz gefunden hatte**), noch ein in Aether löslicheres, mehr Baryt enthaltendes Barytsalz. Letzteres wurde mit kaltem Aether ausgezogen; der rückbleibende, aus Alkohol umkrystallisirte, reine ölsaure Baryt ergab die Zusammensetzung $BaO, C_{36}H_{33}O_3$; das verunreinigende Salz hatte nach einer mit wenig und schwerlich reiner Substanz angestellten Analyse die Zusammensetzung $BaO, C_{26}H_{23}O_4$.

Oelsaurer Baryt			Verunreinigendes Salz		
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
C_{36}	61,82	61,65	C_{26}	54,26	54,38
H_{33}	9,44	9,44	H_{23}	8,00	8,06
O_3	6,88	6,93	O_4	11,13	11,15
BaO	21,86	21,95 21,98	BaO	26,61	26,41
	100,00			100,00	100,00.

Aus dem festen Theile der Säuren des Hammelfetts erhielt Heintz mittelst fractionirter Fällung der alkoholischen Lö-

*) Diese Annalen LVII, 33.

**) Diese Annalen LXXX, 300.

sung, wobei er statt des früher *) angewendeten essigsauren Bleioxyds essigsaure Magnesia und dann essigsauren Baryt anwendete, 6 verschiedene Säureportionen, deren Schmelzpunkte (nach der Reihenfolge, wie sich diese Säuren als schwerlösliche Salze bei den fractionirten Fällungen ausschieden) 65; 64,5; 59; 55,3; 56,7; 57,5° waren. Aus den drei ersten Säureportionen erhielt er durch partielle Fällung mit essigsaurem Baryt und Umkrystallisiren aus Alkohol nur Eine Säure rein, welche identisch mit der von ihm aus dem Menschenfett erhaltenen, bei 69° schmelzenden Säure (der Stearophansäure) ist und von ihm als die reine *Stearinsäure* betrachtet wird; sie schmolz bei 69,1 bis 69,2°, liefs sich nicht durch partielle Fällung mit essigsaurer Magnesia oder essigsaurem Baryt oder durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiter zerlegen. Der reinen Stearinsäure legt Heintz nach seinen Analysen die Formel $C_{36}H_{36}O_4$ bei.

	berechnet	gefunden					
C_{36}	76,06	75,58	75,73	75,85	75,71	75,57	75,64
H_{36}	12,68	12,64	12,59	12,67	12,71	12,85	12,67
O_4	11,26	11,78	11,68	11,48	11,58	11,58	11,69
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Er hebt hervor, dafs Redtenbacher's **) Analysen, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechnet, ebenfalls mit dieser Formel übereinstimmen, und sucht die letztere weiter durch die Analyse der stearinsauren Salze zu unterstützen.

Zur Darstellung des stearinsauren Natrons löste er Stearinsäure in heifsem Alkohol, setzte reines kohlensaures Natron in Wasser gelöst im Ueberschufs zu, dampfte im Wasserbad zur Trockne ein, zog den Rückstand mit kochendem absolu-

*) Diese Annalen LXXX, 294 ff.

**) Diese Annalen XXXV, 46.

tem Alkohol aus, filtrirte heifs; machte das beim Erkalten gallertartig erstarrte Filtrat durch Wärme wieder flüssig, setzte (um Spuren verunreinigender Salze gelöst zu halten) etwa den achten Theil von dem angewendeten Alkohol an Wasser hinzu, und befreite das nun beim Erkalten sich wieder gallertartig ausscheidende stearinsaure Natron von der Flüssigkeit durch Auspressen. Das so erhaltene Natronsalz ergab bei 120 bis 130° getrocknet eine der Formel NaO, $C_{36}H_{35}O_3$ entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
Stearinsäure	89,87	89,94	89,91
Natron	10,13	10,06	10,09
	100,00	100,00	100,00.

Durch Fällung der heifsen alkoholischen Lösung dieses Salzes mit wässerigem schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silber- oder Bleioxyd stellte Heintz die stearinsauren Salze der letzteren Basen dar. Das Kupfersalz ist ein hellblaues amorphes Pulver, das bei höherer Temperatur zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt, sich aber dabei leicht zersetzt.

	berechnet	gefunden			
C_{36}	68,64	68,45	—	—	—
H_{35}	11,12	11,20	—	—	—
O_3	7,63	7,62	—	—	—
CuO	12,61	12,73	12,44	12,51	12,65
	100,00	100,00.			

Das Silbersalz ist frisch gefällt ein voluminöser amorpher weifser Niederschlag, der selbst am Tageslicht weifs bleibt.

	berechnet	gefunden			
C_{36}	55,24	54,87	—	54,93	—
H_{35}	8,95	9,17	—	8,89	—
O_4	8,19	8,35	—	8,56	—
Ag	27,62	27,61	27,59	27,62	27,65
	100,00	100,00		100,00.	

Das Bleisalz ist weniger voluminös als die beiden vorhergehenden, amorph, schneeweifs; es schmilzt bei ungefähr 125° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer weifsen undurchsichtigen unkrystallinischen Masse.

	berechnet	gefunden		
C_{36}	55,87	55,77	55,46	—
H_{35}	9,05	9,04	9,02	—
O_4	8,28	8,40	8,54	—
Pb	26,80	26,80	26,98	27,08
	100,00	100,00	100,00.	

Stearinsaure Magnesia bereitete Heintz aus der bei der Darstellung des stearinsauren Natrons von diesem abgepreſsten Flüssigkeit, indem er einen Theil derselben mit Salmiaklösung und etwas Ammoniak versetzte, und dann stearinsaure Magnesia durch Zusatz von essigsaurer Magnesia fällte, den Niederschlag mit Alkohol und dann mit Wasser auswusch und ihn nachher in siedendem Alkohol löste, wo das Salz sich beim Erkalten der kochend filtrirten Lösung in Form blendend weifser Flocken abschied, die aus mikroscopischen Krystallblättchen bestanden und getrocknet ein lockeres weifses, beim Erhitzen schmelzendes und sich dann zersetzendes weifses Pulver gaben.

	berechnet	gefunden	
C_{36}	73,20	73,00	—
H_{35}	11,87	11,99	—
O_3	8,14	8,56	—
MgO	6,79	6,45	6,65
	100,00	100,00.	

Das Barytsalz wurde theils durch Zersetzung einer weingeistigen Lösung von reinem stearinsaurem Natron mit Chlorbariumlösung dargestellt, theils aus der bei der Bereitung des stearinsauren Natrons abgepreſsten Flüssigkeit durch Fällen mit essigsaurem Baryt, Auswaschen mit Alkohol und

Wasser. Es ist weifs, anscheinend amorph, aber unter dem Mikroscop krystallinische Structur zeigend; getrocknet ist es ein weifses, perlmutterartig glänzendes Pulver, das sich beim Erhitzen noch vor dem Schmelzen zersetzt.

	berechnet	gefunden			
C_{36}	61,45	61,02	—	—	—
H_{35}	9,96	9,90	—	—	—
O_3	6,83	7,38	—	—	—
BaO	21,76	21,70	21,31	21,66	21,86
	100,00	100,00			

Den Stearinsäureäther bereitete Heintz durch Einleiten von salzsaurem Gas in eine alkoholische Lösung der Stearinsäure, Lösen der beim Erkalten sich flüssig abscheidenden, dann erstarrenden Masse in siedendem Alkohol, Versetzen dieser Lösung mit kochender verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron, Lösen der sich abscheidenden (von überschüssiger Stearinsäure befreiten) öligen Flüssigkeit in siedendem Alkohol und Fällen mittelst wenig Wasser, und Wiederholung des letzteren Reinigungsprocesses. Der so dargestellte Aether schmolz bei 33,7°, und erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinisch erscheinenden, erst weichen, dann hart und spröde werdenden Masse. Er ist C_4H_5O, $C_{36}H_{35}O_3$.

	berechnet	gefunden		
C_{40}	76,92	76,72	76,39	76,66
H_{40}	12,82	12,83	12,82	12,86
O_4	10,26	10,45	10,79	10,48
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$ bildet nach Heintz den Hauptbestandtheil der drei ersten Säureportionen, welche bei der fractionirten Fällung der alkoholischen Lösung der aus dem Hammeltalg durch Verseifung dargestellten Säuremasse erhalten worden waren. Als Heintz aus den beiden folgenden Säureportionen die Anthropinsäure *) durch frac-

*) Diese Annalen LXXX, 298.

tionirte Fällung mit essigsaurem Baryt und Umkrystallisiren aus Alkohol darzustellen versuchte, erhielt er Stearinsäure und Margarinsäure, und aus dem Theil erhaltener fetter Säure, welcher die Eigenschaften der Anthropinsäure besafs, liefs sich durch Umkrystallisiren Stearinsäure und Margarinsäure gewinnen. Heintz vermuthete, die Anthropinsäure, obgleich beim Erstarren deutlich krystallinische Structur annehmend, möge eine Mischung aus Stearinsäure und Margarinsäure seyn; er erinnert an Gottlieb's Beobachtung*), dafs eine Mischung von Margarinsäure und Stearinsäure einen niedrigeren Schmelzpunkt haben kann, als die Margarinsäure selbst, wonach der niedrige Schmelzpunkt der s. g. Anthropinsäure, 56,25°, nicht einen Einwurf gegen die Annahme abgebe, diese Säure sey eine Mischung jener beiden Säuren. In der That erhielt Heintz durch Mischen von 3 Theilen Stearinsäure mit 5 bis 6 Theilen Margarinsäure eine bei 56,25° schmelzende, beim Erkalten in schönen grofsen Blättern erstarrende Masse; aber eine Masse von denselben Eigenschaften erhielt er auch durch Zusammenschmelzen von 6 Theilen reiner Palmitinsäure mit 4 Theilen Stearinsäure. Dies liefs Heintz vermuthen, auch die Margarinsäure möge nur eine Mischung von viel Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure seyn, und durch Mischung von 1 Theil Stearinsäure mit 9 bis 10 Theilen Palmitinsäure erhielt er eine bei 60° schmelzende, beim Erkalten in durch einander gewirrten Nadeln erstarrende Masse von den Eigenschaften der Margarinsäure. Die s. g. reine Margarinsäure $C_{34}H_{34}O_4$ sey also eine Mischung von Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$ und Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$. Die Eigenschaft der s. g. Anthropinsäure und Margarinsäure, beim Erkalten nach dem Schmelzen krystallinisch zu erstarren, beruhe darauf, dafs sich die Stearinsäure und die Palmitinsäure in der leicht-

*) Diese Annalen LVII, 36.

schmelzbarsten Mischung beider (welche aus etwa 1 Theil Stearinsäure und 2 Theilen Palmitinsäure bestehe und bei 54,5° schmelze) lösen und bei dem Erkalten der durch Schmelzung erhaltenen Lösung zuerst auskrystallisiren. So krystallisire daraus beim Erstarren der s. g. Anthropinsäure die Stearinsäure in Blättern, bei dem Erstarren der s. g. Margarinsäure die Palmitinsäure in Nadeln, welche Krystalle durch die später erstarrende leicht-schmelzbarste Mischung eingeschlossen werden. Die Margarinsäure lasse sich durch blofses Umkrystallisiren aus Alkohol nicht in ihre Bestandtheile zerlegen; andrerseits gebe die Anthropinsäure bei Theilung durch fractionirte Fällung mittelst essigsauren Baryts in etwa gleiche Hälften nicht zwei Säureportionen von wesentlich verschiedenem Schmelzpunkt. Zum Nachweis der Zusammensetzung dieser beiden Säuren eigne sich defshalb für die Margarinsäure besser die fractionirte Fällung mit essigsaurem Baryt, für die Anthropinsäure besser das Umkrystallisiren aus Alkohol.

Dafs unter den festen Säuren aus dem Menschenfett wirklich Palmitinsäure enthalten sei, suchte Heintz durch Untersuchung der Säure in den letzten Säureportionen, die durch fractionirte Fällung erhalten waren (S. 298 f.), darzuthun. Er erhielt daraus eine bei 62° schmelzende, in perlmutterglänzenden schuppigen Massen erstarrende Säure von der Zusammensetzung $C_{32}H_{32}O_4$.

	berechnet	gefunden	
C_{32}	75,00	74,70	74,87
H_{32}	12,50	12,50	12,52
O_4	12,50	12,80	12,61
	100,00	100,00	100,00.

Hiernach betrachtet Heintz den festen Theil des Hammelfetts als aus zwei Fetten bestehend, welche bei der Verseifung, aufser Glycerin, Stearinsäure und Palmitinsäure geben.

Für die Zusammensetzung des Menschenfetts berichtigt Heintz seine früher angegebenen Resultate *) nach den eben mitgetheilten nun dahin, dafs von festen Säuren daraus gleichfalls nur Stearinsäure und Palmitinsäure geliefert werden. Der feste Theil des Menschenfetts gebe mehr Palmitinsäure, der des Hammelfetts mehr Stearinsäure. Von den 4 früher als aus dem Menschenfett darstellbar angenommenen festen Säuren, Stearophansäure, Anthropinsäure, Margarinsäure und Palmitinsäure, sey die erste identisch mit der Stearinsäure, die beiden mittleren seyen Mischungen von Stearinsäure und Palmitinsäure.

Kurze Zeit vor der Veröffentlichung der eben betrachteten Abhandlung hatte Heintz eine Untersuchung des Wallraths **) mitgetheilt, aus welcher er folgende Schlufsfolgerungen zog. Der käufliche Wallrath enthalte eine geringe Menge bei der Verseifung Glycerin liefernder Fette. Das bisher dargestellte Aethal sey noch mit andern indifferenten Stoffen verunreinigt gewesen; das reine habe wirklich die Zusammensetzung $C_{32}H_{34}O_2$. Aufser dem Aethal, dem Glycerin und den fetten Säuren bilde sich bei der Verseifung des käuflichen Wallraths noch ein aus $C_{12}H_{18}O_2$ bestehender, bei 10 bis 12° schmelzender Körper; und endlich erhalte man einen selbst in heifsem Alkohol schwer löslichen Körper $C_{28}H_{26}O_4$, von dem es zweifelhaft bleibe, ob er aus dem Wallrath erst durch Verseifung entstehe oder in demselben präexistire. Die aus dem Wallrath durch Verseifung entstehenden Säuren seyen ein Gemisch verschiedener Säuren; Aethalsäure als eine bei 55° schmelzende Säure $C_{32}H_{32}O_4$ sey darin nicht zu finden. Das Gemisch der Säuren bestehe aus einer über

*) Diese Annalen LXXX, 297.

**) Pogg. Ann. LXXXVII, 21 u. 267.

62° schmelzenden Säure (wahrscheinlich Stearophansäure $C_{36}H_{36}O_4$), Margarinsäure $C_{34}H_{34}O_4$, Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$, Cetinsäure $C_{30}H_{30}O_4$ (bei 53,5° schmelzend, in sternförmig gruppirten Blättchen erstarrend), Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$, Cocinsäure $C_{26}H_{26}O_4$ *) und einer bei 50° schmelzenden Säure, die zu Baryt geringere Verwandtschaft habe als die Myristinsäure, gröfsere als die Cocinsäure. Der reine Wallrath bestehe aus Verbindungen dieser verschiedenen Säuren im wasserfreien Zustand mit Cetyloxyd $C_{32}H_{32}O$. Aus dem Aethal entstehe durch Einwirkung von Kali-Kalk bei einer 220° nicht übersteigenden Temperatur keine reine Säure, sondern ein Gemenge verschiedener Säuren; Aethalsäure existire nicht als eine reine chemische Verbindung.

Nach den Resultaten seiner neueren Untersuchung betrachtet nun Heintz die Margarinsäure nicht als ein eigenthümliches Verseifungsproduct des Wallraths, sondern als eine Mischung von Stearinsäure mit viel Palmitinsäure, und hält die von ihm erhaltene, über 62° schmelzende Säure bestimmt für Stearinsäure. Bei einer nochmaligen Untersuchung der Einwirkung von Kali-Kalk auf Aethal fand Heintz, dafs eine lebhaftere Einwirkung und Wasserstoffentwicklung erst bei 263 bis 275° vor sich geht, und dafs die sich bildenden Säuren Palmitinsäure und Stearinsäure sind. Indem er eine der Bildung der Palmitinsäure aus dem Aethal ($C_{32}H_{34}O_2 + KO, HO = KO, C_{32}H_{31}O_3 + 4\,H$) ähnliche Entstehungsweise der Stearinsäure (des stearinsauren Kalis, $KO, C_{36}H_{35}O_3$) annimmt, setzt er in dem Aethal neben reinem Aethal (Cetyloxydhydrat) $C_{32}H_{34}O_2$ noch einen anderen Kör-

*) Heintz bezeichnet die Säure aus dem Cocosnufsöl als Cocinsäure, welche Bromeis (diese Annalen XXXV, 277) als Cocostalgsäure benannt und als $C_{27}H_{27}O_4$ betrachtet hatte; die Analysen des letzteren nähern sich, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs ungerechnet, mehr der Formel $C_{24}H_{24}O_4$.

per $C_{32}H_{33}O_2$ als vorkommend voraus, welchem letzteren er den Namen *Stethal* oder Stethyloxydhydrat beilegt. Mit Cetyloxyd und mit wenig Stethyloxyd seyen die Stearinsäure, Palmitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure in dem Wallrath verbunden.

Ueber die Methyläthercamphersäure.

A. Loir *) hat nach demselben Verfahren, nach welchem Malaguti **) die Aethercamphersäure (Campherweinsäure) erhielt, unter Anwendung von Holzgeist an der Stelle von Weingeist die Methyläthercamphersäure dargestellt. Die letztere krystallisirt bald in Form concentrisch gruppirter, mehrere Centimeter langer Nadeln, bald in Form kleiner sechsseitiger oder vierseitiger Blättchen; bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die Methyläthercamphersäure in einzelnen ziemlich grofsen und deutlichen Krystallen aus, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist. An den vierseitigen Blättchen, die sich beim raschen Verdunsten der ätherischen Lösung bilden, sind hemiëdrische Flächen wahrnehmbar. Die Säure dreht in ihren Lösungen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Sie krystallisirt leicht aus den Lösungen in Weingeist, Aether und Chloroform; sie ist wenig löslich in Wasser; ihre weingeistige Lösung röthet stark Lackmus. Sie schmilzt bei 68°; stärker erhitzt giebt sie wasserfreie Camphersäure, eine zähe Flüssigkeit und einen schwachen Rückstand von Kohle. Beim Destilliren trockner Krystalle der Säure mit wässerigem Kali geht Holzgeist über, und camphersaures Kali bleibt im Rückstand. Die Krystalle

*) Compt. rend. XXXV, 328.

**) Diese Annalen XXII, 4 ff.

der Säure verlieren über Schwefelsäure Nichts an Gewicht; ihre Zusammensetzung ist $C_{22}H_{18}O_6$.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	61,60	61,37
Wasserstoff	8,41	8,48
Sauerstoff	29,99	30,15
	100,00	100,00.

Ueber Zinnäthyle.

Löwig *) hat umfassende Untersuchungen über die Einwirkungsproducte des Jodäthyls auf eine Legirung von Zinn und Natrium angestellt; es bilden sich hierbei aus Zinn und Aethyl in verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzte Radicale, die Löwig allgemein als Zinnäthyle bezeichnet. Die Natur der entstehenden Radicale wechselt je nach dem Verhältnifs zwischen Zinn und Natrium in der Legirung, je nach der Menge Quarzsand, die zur Mäfsigung der Einwirkung des Jodäthyls zugesetzt wurde, und je nachdem die Legirung oder das Jodäthyl im Ueberschufs vorhanden ist.

Zur Darstellung der Verbindungen aus Zinn und Aethyl kann sowohl Zinnkalium als Zinnnatrium angewendet werden. Das letztere hat den Vortheil, sich leichter pulvern zu lassen und sich beim Reiben nicht zu entzünden; auch vereinigt sich das Natrium leichter mit dem Zinn, als das Kalium. Zur Darstellung des Zinnnatriums wird das Natrium, noch mit Steinöl befeuchtet, dem in einem irdenen Tiegel geschmolzenen Zinn in kleinen Quantitäten zugesetzt, bei möglichster Abhaltung der Luft, wozu das brennende Steinöl wesentlich beiträgt; bei dem Umrühren mit einem eisernen Stabe wird das

*) Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 1852.

geschmolzene Natrium vom Zinn sogleich und ohne Feuererscheinung aufgenommen; nach dem vollständigen Eintragen des Natriums (man mufs suchen, die Operation schnell zu beenden) werden Tiegel und Ofen geschlossen und langsam erkalten gelassen. Sind in der Legirung auf 1 Theil Natrium 3 bis 4 Theile Zinn enthalten, so dehnt sie sich beim Erstarren unter Zersprengung des Tiegels aus; wendet man auf 1 Natrium 6 Zinn an, so findet diese Ausdehnung nicht statt. Letztere Legirung ist krystallinisch, silberweifs, und läfst sich in dicken Stücken und mit Quarzsand bedeckt in einem verschlossenen Glase lange ohne sichtbare Veränderung aufbewahren. Die Anwendung der Legirung aus 1 Natrium auf 6 Zinn wird im Folgenden im Allgemeinen vorausgesetzt.

In Glaskölbchen von 3 bis 4 Unzen Inhalt bringt man rasch ein inniges Gemenge von etwa 4 Loth der fein zerriebenen Legirung und 1 bis 1½ Loth Quarzsand; dann unter Umschütteln so viel Jodäthyl, dafs der Inhalt einen dicken Brei bildet. Schnell wird eine Destillationsröhre aufgesetzt; die Einwirkung tritt rasch ein, durch die dabei stattfindende Erhitzung destillirt das überschüssige Jodäthyl ab, und dann wird der Kolben noch warm luftdicht verschlossen, und dieselbe Operation mit anderen Kolben vorgenommen. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts wird die Behandlung desselben mit Jodäthyl in derselben Weise wiederholt, bis eine kleine Menge des Inhalts in Wasser gebracht nicht mehr Wasserstoff entwickelt; so lange bei neuer Behandlung mit Jodäthyl Einwirkung eintritt, ist diese mit hinlänglicher Wärmeentwicklung verbunden, dafs das überschüssig zugesetzte Jodäthyl vollständig abdestillirt. Nach dem Erkalten ist die Masse in den Kolben staubig trocken, gelblich, unerträglich riechend; sie wird in eine mit Aether (auf den Inhalt von 16 Kolben 4½ bis 5 Pfund Aether) gefüllte Flasche gebracht, und darin, bei losem Verschlufs der Flasche, 1 bis 2 Stunden lang unter

öfterem Umschütteln mit dem Aether in Berührung gelassen. Die dunkelgelbbraun gefärbte ätherische Lösung wird dann in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche gegossen, und in derselben ½ bis 1 Stunde lang gelassen. Es scheidet sich hier, besonders wenn die Luft nicht vollständig aus der Flasche entfernt war, ein brauner, an der Luft zu einer weifsen geruchlosen Masse eintrocknender Körper aus. In der ätherischen Lösung befinden sich nun 5 bis 6 organische Radicale und eine Anzahl Jodverbindungen, letztere reichlicher, wenn der Kolbeninhalt kein unzersetztes Zinnnatrium mehr enthält.

Die Radicale sind in Weingeist unlöslich oder schwerlöslich, die Jodverbindungen werden selbst von wasserhaltigem Weingeist leicht aufgenommen. Die Radicale in ätherischer Lösung fällen aus einer mit Weingeist vermischten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sogleich metallisches Silber als schwarzes Pulver, die Jodverbindungen geben einen Niederschlag von Jodsilber. Die Radicale sind bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig wie Terpentin oder Baumöl; sie sind unlöslich in Wasser und besitzen keine Adhäsion zu demselben. Sie riechen schwach, an faulende Früchte erinnernd; zwischen den Fingern gerieben theilen sie diesen den Geruch des Zinns auffallend stark mit; sie schmecken unangenehm, scharf brennend. Sie entzünden sich nicht an der Luft, rauchen auch nicht an derselben; angezündet brennen sie mit stark leuchtender Flamme unter Funkensprühen und Verbreitung eines dichten weifsen Rauchs von Zinnoxyd. Bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung der Radicale an der Luft oxydiren sie sich, theils zu zurückbleibenden weifsen amorphen, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Pulvern (diese Oxyde werden durch Ammoniak aus ihren salzartigen Verbindungen gefällt; sie bilden krystallisirbare Salze mit Sauerstoffsäuren und krystallisirbare Haloïd-

verbindungen; sie sind fast geruchlos), — theils zu zurückbleibenden syrupdicken, nach einiger Zeit krystallisirenden Massen, die sich schwer in Wasser, aber leicht in Weingeist und auch in Aether lösen (letztere Oxyde sind sehr starke Basen, scheiden das Ammoniak aus, bilden flüssige Haloïdverbindungen, riechen äufserst intensiv, dem Senföl ähnlich). Sämmtliche Radicale entzünden sich bei dem Begiefsen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure unter Explosion; mit verdünnter Salpetersäure bilden sie unter Entwicklung von Stickoxydgas salpetersaure Salze. Sie vereinigen sich mit Heftigkeit mit Salzbildern, mit Chlor und Brom unter momentaner Entzündung; mit Wasserstoffsäuren bilden sie unter Entwicklung von Wasserstoffgas Haloïdsalze. Sie verhalten sich überhaupt, wie positive Metalle. Das Zinn in ihnen läfst sich nur schwierig bestimmen, am besten aus dem Rückstand nach der Verbrennung mit Kupferoxyd; bei dem Glühen dieser Radicale bilden sich flüchtige zinnhaltige Verbindungen. Selbst in starker Salpetersäure lösen sich die Radicale ohne Ausscheidung von Zinnoxyd, und der geglühte Abdampfrückstand beträgt um 3 bis 4 und noch mehr Procente weniger, als dem wahren Zinngehalt entspricht; nur durch oft wiederholtes Behandeln des Abdampfrückstands mit neuer concentrirter Salpetersäure läfst sich vollständiger der ganze Gehalt an Zinn in Zinnoxyd verwandeln.

Es möge hier zunächst mitgetheilt werden, wie die Existenz verschiedener Radicale aus Zinn und Aethyl erkannt wurde und die einzelnen Radicale erhalten werden. Wir lassen dann die nähere Angabe der Eigenschaften und Verbindungen jedes Radicals folgen.

Als die ätherische Lösung der Radicale und Jodverbindungen mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ absolutem Weingeist vermischt und der Aether auf dem Wasserbade vollständig abdestillirt wurde, so blieb in der Retorte eine terpentinartige, dunkelgefärbte

Masse *A*, von welcher die weingeistige Lösung noch heifs in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäfs abgegossen wurde. Nach 24stündigem ruhigem Stehen schied sich hier eine beträchtliche Menge eines gelb gefärbten Oeles *B* aus, von welchem die klare weingeistige Flüssigkeit abgegossen wurde. Zu der letzteren wurde tropfenweise Wasser gesetzt, bis eine Probe aus einer mit Weingeist versetzten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr metallisches Silber, sondern reines Jodsilber fällte; bei diesem Zusatz von Wasser wurde eine fast farblose ölartige Flüssigkeit *C* gefällt, und in Lösung *D* blieben die etwa vorhandenen Jodverbindungen.

Die dunkelgefärbte Masse *A* wurde selbst von kochendem Weingeist nur in sehr geringer Menge aufgenommen und schied sich nach dem Erkalten der Lösung wieder vollständig aus. Wurde zu der dunkelrothen ätherischen Lösung derselben Weingeist in kleinen Quantitäten zugesetzt, so schied sich sogleich eine fast schwarze schmierige Masse aus, unter Entfärbung der Lösung. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieser gefällten Masse entsprach annähernd der Formel $Sn_6(C_4H_5)_4$ (gefunden wurden 19,45 und 20,89 pC. Kohlenstoff und 4,17 und 4,61 pC. Wasserstoff; es berechnen sich 20,43 pC. Kohlenstoff und 4,25 pC. Wasserstoff); bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft schied sich ein weifses, zu einer zusammenhängenden Masse eintrocknendes Pulver aus, bei 100° getrocknet annähernd $Sn_6(C_4H_5)_4O$ (gefunden 18,12 bis 18,60 pC. Kohlenstoff und 4,18 bis 4,33 pC. Wasserstoff; berechnet 20,09 pC. Kohlenstoff und 4,51 pC. Wasserstoff); durch Auflösen dieser letzteren Verbindung in mit Weingeist verdünnter Salzsäure, Schütteln der Lösung mit Wasser und Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung wurde ein perlmutterglänzendes Salz erhalten, dessen Chlorgehalt der Formel $Sn_6(C_4H_5)_4Cl$ entsprach (gefunden 7,20, berechnet 7,36 pC. Chlor). Doch

legt Löwig auf diese Resultate nicht viel Werth, da er von diesen Substanzen zu wenig erhielt, um ausführlichere Untersuchungen vornehmen zu können. Aus der klaren ursprünglichen ätherischen Lösung schied sich öfters ein graues Pulver aus, das in Aether und Weingeist kaum löslich ist, durchdringend riecht und sich beim Uebergiefsen mit rauchender Salpetersäure entzündet: seine Zusammensetzung entsprach der Formel $Sn_6(C_4H_5)_4J$ (gefunden 58,8 u. 58,6 pC. Zinn, 15,5 Kohlenstoff, 3,8 Wasserstoff, 21,1 Jod; berechnet 59,2 pC. Zinn, 16,0 Kohlenstoff, 3,5 Wasserstoff, 21,3 Jod).

Wurde die entfärbte ätherische Lösung, aus welcher durch ein wenig Weingeist das eben besprochene gefärbte Radical ausgeschieden wurde, bei abgehaltener Luft verdunstet, so blieb eine fast farblose dickölige Flüssigkeit von 1,654 spec. Gew., welche in Aether leicht löslich war und durch Zusatz von viel Weingeist nach und nach, aber nicht vollständig gefällt wurde. Diese Substanz ist *Stannäthyl* $Sn(C_4H_5)$. In der ätherischen Lösung blieb auch nach Zusatz von Weingeist noch etwas Stannäthyl gelöst, gemengt mit dem vorher besprochenen dunkelgefärbten Radikal $Sn_6(C_4H_5)_4$.

Das gelbgefärbte Oel *B* (S. 312) erschien als eine fettartige schmierige Masse, die sich (wenn eine Legirung von 1 Theil Natrium auf 6 Theile Zinn ursprünglich angewendet wurde) nach einiger Zeit in zwei Schichten theilte. — Die untere Schichte war schwach röthlich, durchsichtig und von Baumölconsistenz, und bestand gröfstentheils aus Stannäthyl. — Die obere Schichte war grünlich-gelb, und von der Consistenz eines dicken Oels; sie wurde in Aether gelöst, und die Lösung mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, wobei sich eine dicke schwachgefärbte Masse *a* ausschied, und eine ätherische Lösung *b* auf der Kalilauge aufschwamm. Die Masse *a* enthielt zwei Radicale, trennbar durch Umwandlung derselben in Jodverbindungen, deren Lösung in Weingeist der freiwil-

ligen Verdunstung überlassen wurde; zuerst krystallisirte die Jodverbindung eines Radicals $Sn_4(C_4H_5)_3$, des *Acetstannäthyls*, in sternförmig gruppirten Nadeln, dann die Jodverbindung des Stannäthyls in grofsen Nadeln. Die ätherische Lösung *b* hinterliefs bei dem Verdunsten eine farblose ölige Flüssigkeit, die gleichfalls ein Gemenge von Stannäthyl und Acetstannäthyl war.

Die farblose Flüssigkeit *C* (S. 312), durch tropfenweisen Zusatz von Wasser zu der oben (S. 312) besprochenen weingeistigen Flüssigkeit fractionsweise gefällt, war um so dünnflüssiger und flüchtiger, auf je späteren Zusatz von Wasser sie sich ausschied; das zuletzt Ausgefällte war vollkommen wasserhell und vom spec. Gew. 1,372. Die zuerst ausgefällten Portionen bestanden gröfstentheils aus Stannäthyl, und gaben nach der Verbindung mit Jod und Krystallisiren aus Weingeist krystallisirtes Jod-Stannäthyl, begleitet von anderen krystallisirten Jodverbindungen. Die später ausgefällten Portionen gaben hingegen syrupdicke Jodverbindungen von furchtbarem Geruche, in welchen sich nach längerem Stehen schöne rhombische Tafeln ausschieden. Letztere zeigten sich — mit kaltem Weingeist rasch abgewaschen, zwischen Fliefspapier ausgepreſst und aus Aether umkrystallisirt — fast geruchlos und erwiesen sich als die Jodverbindung eines Radicals $Sn_4(C_4H_5)_4$, des *Elaylstannäthyls*. — Die von den rhombischen Krystallen getrennte syrupdicke Substanz, welche stark senfölartig roch, war ein Gemenge mehrerer flüchtigen Jodverbindungen, deren Trennung durch fractionirte Destillation mit Wasser indefs nicht gelang; es liefs sich nur ermitteln, dafs diese Jodverbindungen um so dünnflüssiger und um so flüchtiger waren, um je gröfser ihr Jodgehalt war. Es wurde defshalb die bei der Destillation zuerst übergegangene, dünnflüssigere Portion *a*, wie auch die später übergegangene, dickflüssigere Portion *b* mit frisch gefälltem, mit

Weingeist ausgewaschenem Silberoxyd bis zum vollständigen Verschwinden des Geruchs versetzt; die vom Jodsilber abfiltrirten, stark alkalisch reagirenden weingeistigen Lösungen wurden verdunstet und hinterliefsen *a* viele säulenförmige und wenige drusenförmige, *b* viele drusenförmige und wenige säulenförmige Krystalle, die in Weingeist gelöst und mit Schwefelsäure genau neutralisirt wurden, worauf die Lösungen dem freiwilligen Verdunsten überlassen blieben. So wurden aus *a* stark glänzende, säulenförmige, an der Luft sich nicht verändernde, in Weingeist leicht lösliche Krystalle eines schwefelsauren Salzes $Sn_2(C_4H_5)_3O$, SO_3 (nach dem Trocknen bei 50°) erhalten, dessen Radical $Sn_2(C_4H_5)_3$ Löwig als ***Methstannäthyl*** bezeichnet. Aus *b* wurden in derselben Weise kleine spiefsige, an der Luft bald undurchsichtig werdende, in Weingeist schwerer lösliche Krystalle eines schwefelsauren Salzes $Sn_4(C_4H_5)_5O$, SO_3 (nach dem Trocknen bei 50°) erhalten, dessen Radical $Sn_4(C_4H_5)_5$ Löwig ***Aethstannäthyl*** nennt. Jeder Art von schwefelsauren Salzen war etwas von der anderen Art bei der ersten Bereitung beigemengt, aber bei der ungleichen Löslichkeit beider Salze in Weingeist war eine Trennung durch Umkrystallisiren möglich.

Die hier aufgefundenen Radicale sind somit:

Stannäthyl	$Sn(C_4H_5)$	Methstannäthyl	$Sn_2(C_4H_5)_3$
Elaylstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_4$	Aethstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_5$
Acetstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_3$	Das Radical	$Sn_6(C_4H_5)_4$

wozu noch ein unten zu besprechendes Radical $Sn_2(C_4H_5)_2$ kommt.

Die Lösung *D* (S. 312) enthielt die Jodverbindungen verschiedener Radicale und in wechselnder Menge, je nach der Zusammensetzung der angewendeten Legirung von Natrium und Zinn, und je nachdem die Legirung oder das Jodäthyl im Ueberschufs angewendet wurde. Eine Legirung von 1 Theil Natrium auf 6 Theile Zinn, gemischt mit gleichviel

Sand und im Ueberschufs angewendet, gab nur die Radicale, während Legirungen von gröfserem Natriumgehalt mit überschüssigem Jodäthyl stets auch noch Jodverbindungen gaben. Diese letzteren zerfielen in zwei Gruppen; die Glieder der einen Gruppe waren krystallisirbar, und im reinen Zustande und nach längerem Verweilen an der Luft fast geruchlos; die Glieder der anderen Gruppe waren flüssig, meist von ölartiger Consistenz, und heftig riechend. Die ersteren bildeten sich zuweilen so reichlich, dafs sie sich zum Theil schon nach dem Abdestilliren des Aethers aus der weingeistig-ätherischen Mischung (S. 311) krystallinisch abschieden, gemengt mit den Radicalen, von welchen sie sich durch ihre Löslichkeit in kaltem Weingeist trennen liefsen. Meistens indefs blieben sie gelöst, und fanden sie sich dann in der weingeistigen Flüssigkeit *D* (S. 312), aus welcher durch allmäligen Zusatz von Wasser die Radicale gefällt worden waren. Bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Flüssigkeit schieden sich manchmal zuerst kleine harte, in Weingeist schwer lösliche und aus kochender weingeistiger Lösung tafelförmig anschiefsende Krystalle ab, von der Zusammensetzung $Sn_3(C_4H_5)_3J$ (Löwig nennt das darin enthaltene Radical *Metylenstannäthyl*); später gewöhnlich eine reichliche Krystallisation sternförmig gruppirter Nadeln von Jod-Acetstannäthyl, und nach vollständigem Verdunsten blieb eine flüssige Masse von bald dünnerer, bald dickerer Consistenz zurück. Wurde die letztere in Weingeist gelöst, die Lösung mit Aether und soviel Wasser, dafs sich der Aether ausschied, geschüttelt, und die ätherische Lösung verdunstet, so schieden sich in dem öligen Rückstand rhombische Tafeln von Jod-Elaylstannäthyl aus, während in der öligen Flüssigkeit Jod-Methstannäthyl und Jod-Aethstannäthyl enthalten waren; in dem wässerigen Weingeist war noch Jod-Stannäthyl gelöst.

Zur Darstellung der Verbindungen der verschiedenen Radicale theilt Löwig noch folgende Methoden mit, welche diese Verbindungen reiner und leichter ergeben, als wenn man nach dem im Vorstehenden angegebenen Verfahren erst die Radicale für sich darzustellen versucht.

Erste Methode. — Der (wie S. 309 angegeben dargestellten) ätherischen Lösung der Producte von der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium setzt man so lange Jod zu, als dasselbe unter Verschwinden seiner Farbe aufgenommen wird, mischt die Flüssigkeit mit Weingeist und destillirt den Aether vollständig ab. Die Jodverbindungen verwandelt man in Oxyde, durch Versetzen der weingeistigen Lösung mit frisch gefälltem, mit Weingeist ausgewaschenem Silberoxyd. Die entstehenden Oxyde von Methstannäthyl und Aethstannäthyl sind in Weingeist löslich; die der anderen Radicale sind in Weingeist unlöslich und schlagen sich mit dem Jodsilber nieder. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Weingeist wird die weingeistige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit mit Schwefelsäure, die vorher mit Weingeist verdünnt wurde, genau neutralisirt, die bei freiwilligem Verdunsten auskrystallisirenden schwefelsauren Salze von Methstannäthyl und Aethstannäthyl werden durch Umkrystallisiren von einander getrennt (vergl. S. 315), die reinen Salze wiederum in Weingeist gelöst, mit Barytwasser genau zersetzt, und die Lösungen der reinen Oxyde zur Darstellung anderer Salze benutzt. Das auf dem Filter Bleibende (Jodsilber, überschüssiges Silberoxyd, unlösliche Oxyde von Radicalen) wird mit Weingeist zu einem dünnen Brei angerührt, und dem letzteren so lange mit Weingeist vermischte starke Salzsäure zugesetzt, bis diese schwach vorherrscht; die weingeistige Lösung der Chlorverbindungen der Radicale wird, am besten mittelst Pressen zwischen feiner Leinwand, vom Chlor- und Jodsilber getrennt, und bei dem freiwilligen Verdunsten derselben scheiden sich

nach einander die Chlorverbindungen von Metylenstannäthyl, Acetstannäthyl, Elaylstannäthyl aus, aus welchen durch Ammoniak (nicht durch Kali) die reinen Oxyde gefällt werden können. — Oder man mischt die weingeistige Lösung sämmtlicher Jodverbindungen mit starkem Ammoniak, wo sämmtliche Oxyde gefällt werden, mit Ausnahme der von Methstannäthyl und Aethstannäthyl, sammelt den weifsen Niederschlag auf einem Filter, wascht ihn mit Weingeist, löst ihn in Salzsäure oder anderer Säure (die aber mit Weingeist versetzt seyn mufs), und gewinnt die einzelnen Salze durch fractionirte Krystallisation. In dem weingeistigen Filtrat sind noch Jod-Methstannäthyl und Jod-Aethstannäthyl enthalten; bei Mischen mit Wasser und Schütteln mit Aether nimmt der letztere die Jodverbindungen auf, deren Trennung dann mittelst Silberoxyd vorgenommen wird.

Zweite Methode. — Man mischt die ätherische Lösung der Radicale und der Jodverbindungen mit soviel Weingeist, bis die Radicale sich auszuscheiden beginnen, und setzt dann eine mit Weingeist versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu. Um einen Ueberschufs des letzteren zu vermeiden, prüft man bei dem Zusatz öfters, ob eine Probe der Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd noch eine Fällung giebt. Vor dem Filtriren läfst man an einem mäfsig warmen Orte den Aether sich vollständig verflüchtigen, wo sich die salpetersauren Salze einiger Radicale wieder lösen, die in weingeistigem Aether unlöslich oder schwer löslich sind. Dann filtrirt man, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade langsam zur Trockne ein, und behandelt den Rückstand mit Aether, welcher kleine weifse Krystalle ungelöst läfst; letztere geben nach dem Lösen in wasserhaltigem Weingeist und langsamem Verdunsten der Lösung erst Krystalle von salpetersaurem Acetstannäthyl-Oxyd, dann von salpetersaurem Stannäthyl-Oxyd. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung

bleibt eine krystallinische Masse und eine ölige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten durchsichtig ist und fest wird. Die krystallinische Masse ist ein Gemenge von salpetersaurem Elaylstannäthyl-Oxyd, salpetersaurem Acetstannäthyl-Oxyd und wenig salpetersaurem Stannäthyl-Oxyd. Der firnifsartige Rückstand besteht aus salpetersaurem Methstannäthyl-Oxyd und salpetersaurem Aethstannäthyl-Oxyd; nach dem Lösen desselben in wasserfreiem Weingeist und Digeriren mit kohlensaurem Baryt bleiben die Basen im Weingeist gelöst und können sie durch Verdunsten in Krystallen gewonnen werden.

Dritte Methode. — Die ätherische Lösung der Radicale und Jodverbindungen wird mit Weingeist gemischt und die Mischung in einem weiten Glase der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es findet eine langsame Oxydation der Radicale statt, und die in Weingeist unlöslichen Oxyde scheiden sich als weifses Pulver aus, während die Jodverbindungen und Oxyde des Methstannäthyls und des Aethstannäthyls im Weingeist gelöst bleiben. Die ausgeschiedenen Oxyde werden in weingeistiger Salzsäure gelöst, und die entstehenden Chlorverbindungen durch Krystallisation getrennt. Die Trennung der Jodverbindungen und Oxyde des Methstannäthyls und des Aethstannäthyls geschieht dem bereits Angeführten gemäfs.

Es folgen jetzt die analytischen Data und die genaueren Angaben der Verbindungen für die einzelnen Radicale.

Stannäthyl, $Sn(C_4H_5)$. — Es ist eine dickölige, im reinen Zustande wahrscheinlich farblose Flüssigkeit, von 1,558 spec. Gew. bei 15°; bei —12° wird es noch nicht fest. Wie S. 313 angegeben dargestellt, ergab es bei der Analyse :

	berechnet		gefunden					
Sn	59	67,05	—	—	—	—	66,89	
C_4	24	27,27	27,30	26,96	26,99	28,07	28,00	27,00
H_5	5	5,68	5,89	5,86	6,00	5,83	5,83	6,00
	88	100,00						

Stannäthyl-Oxyd scheidet sich bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung des Stannäthyls an der Luft als ein weifses, geschmack- und geruchloses Pulver aus. Es wird durch Ammoniak aus seinen Verbindungen gefällt, ist nicht flüchtig, entzündet sich bei Zutritt der Luft erhitzt und verbrennt mit heller Flamme unter Verbreitung eines dicken Rauches von Zinnoxyd. Die Zusammensetzung ist $Sn(C_4H_5)O$.

	berechnet		gefunden
Sn	59	61,46	—
C_4	24	25,00	25,09
H_5	5	5,21	5,47
O	8	8,33	—
	96	100,00	

Alle untersuchten Salze des Stannäthyl-Oxyds sind krystallisirbar; sie sind schwer löslich in Aether, lösen sich aber in Weingeist und in Wasser. Kali fällt das Oxyd, löst es aber im Ueberschufs angewandt wieder auf. Alle Salze sind geruchlos.

Salpetersaures Stannäthyl-Oxyd, durch Auflösen des Oxyds in verdünnter Salpetersäure oder durch Zersetzung von Jod-Stannäthyl mit salpetersaurem Silberoxyd gebildet, krystallisirt in ziemlich grofsen Krystallen, die beim Erhitzen schmelzen und unter schwachem Verpuffen abbrennen. — ***Schwefelsaures Stannäthyl-Oxyd***, durch Zersetzung von Jod-Stannäthyl mit schwefelsaurem Silberoxyd erhalten, ist ein krystallisirbares, in Wasser und in Weingeist lösliches Salz.

Salpetersaures Salz: Schwefelsaures Salz (bei 100° getr.):

	berechnet		gefunden		berechnet		gefunden
Sn	59	39,34	—	Sn	59	43,40	—
C_4	24	16,00	15,66	C_4	24	17,64	17,20
H_5	5	3,33	3,13	H_5	5	3,67	3,90
O	8	5,33	—	O	8	5,88	—
NO_5	54	36,00	34,93	SO_3	40	29,41	28,78
	150	100,00			136	100,00	

Jod-Stannäthyl wird erhalten, wenn man zu der ätherischen Lösung von Stannäthyl so lange Jod setzt, als noch dessen Farbe verschwindet, und die Lösung freiwillig verdunsten läfst. Es krystallisirt in schönen, farblosen, oft 4 Zoll langen Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und in Aether, schmilzt auf dem Wasserbade zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit. Langsam erhitzt sublimirt es in ausgezeichnet schönen, leichten Nadeln, wie Benzoësäure. — *Brom-Stannäthyl*, wie die Jodverbindung dargestellt, krystallisirt gleichfalls in schönen Nadeln, und verhält sich zu Lösungsmitteln wie die vorhergehende Verbindung.

Jodstannäthyl:

	berechnet		gefunden	
Sn	59	27,44	—	—
C_4	24	11,16	10,90	11,46
H_5	5	2,33	2,38	2,30
J	127	59,07	58,89	
	215	100,00		

Bromstannäthyl:

	berechnet		gefunden	
Sn	59	35,12	—	—
C_4	24	14,28	14,00	14,16
H_5	5	3,00	3,23	3,02
Br	80	47,60	47,36	
	168	100,00		

Läfst man die Lösung von Stannäthyl-Oxyd in mit Weingeist verdünnter Salzsäure in einem flachen Gefäfse verdunsten, so erhält man das *Chlor-Stannäthyl* in silberweifsen Krystallnadeln von der Länge der Bodenfläche des Gefäfses. Dieses schmilzt schon etwas über 30°, erstarrt schnell abgekühlt zu einer amorphen Masse, ist sehr flüchtig und sublimirt noch

unter seinem Schmelzpunkt zu schönen harten Krystallnadeln. In seinen Eigenschaften verhält es sich den beiden vorhergehenden Verbindungen entsprechend.

	berechnet		gefunden	
Sn	59	47,77	—	—
C_4	24	19,43	18,60	18,80
H_5	5	4,05	4,80	4,00
Cl	35,5	28,75	28,30	28,25
	123,5	100,00		

Metylenstannäthyl $Sn_2(C_4H_5)_2$ ist polymer mit Stannäthyl; unter den bei Einwirkung von Zinnnatrium auf Jodäthyl sich bildenden freien Radicalen war es nicht aufzufinden; wohl aber wurde die Jodverbindung erhalten, wie S. 316 angegeben wurde, und in gleicher Weise auch zweimal die Chlorverbindung. Das *Metylenstannäthyl-Oxyd* wird durch Ammoniak aus seinen Verbindungen gefällt und gleicht ganz dem Stannäthyl-Oxyd. Das *Jod-Metylenstannäthyl* (vergl. S. 316) ist ein in Weingeist schwer lösliches Salz; ebenso das *Chlor-Metylenstannäthyl*, welches sich aus der heifsen weingeistigen Lösung in glänzend weifsen Blättchen ausscheidet.

Jod-Metylenstannäthyl:

	berechnet		gefunden	
Sn_2	118	39,22	—	—
C_8	48	15,84	15,13	14,84
H_{10}	10	3,03	3,32	3,12
J	127	41,91	41,25	
	303	100,00		

Chlor-Metylenstannäthyl:

	berechnet		gefunden		
Sn_2	118	55,79	—	—	—
C_8	48	22,69	22,14	22,25	22,20
H_{10}	10	4,74	4,86	5,00	5,02
Cl	35,5	16,78	17,06	16,84	
	211,5	100,00			

Elaylstannäthyl $Sn_4(C_4H_5)_4$ ist mit Metylenstannäthyl und mit Stannäthyl polymer; es fand sich unter den Radicalen, welche aus der kalten weingeistigen Lösung, nachdem sich das Stannäthyl und das Acetstannäthyl daraus gröfstentheils abgeschieden hatten, durch Zusatz von Wasser gefällt wurden (vergl. S. 314). Bei der fractionirten Fällung wurde unter anderen eine Portion Niederschlag erhalten, welche wesentlich aus Elaylstannäthyl bestand; sie war vollkommen farblos, ölig, von 1,410 spec. Gew.

Das *Elaylstannäthyl-Oxyd* ist, wie das Stannäthyl-Oxyd, ein schneeweifses amorphes Pulver. Es wird aus seinen Verbindungen durch Ammoniak als flockiger Niederschlag gefällt, auch durch reines Kali, welches im Ueberschufs zugesetzt den Niederschlag wieder auflöst. In Wasser ist es ganz unlöslich; in geringer Menge löst es sich in kochendem Weingeist und reichlicher in Aether, scheidet sich aber aus den Lösungen wieder als amorphes Pulver aus. Mit Säuren bildet es farblose, in Weingeist und in Aether lösliche Salze, welche durch einen grofsen Wasserzusatz aus der weingeistigen Lösung gefällt werden und sich hierdurch wesentlich von den Salzen des Stannäthyl-Oxyds unterscheiden; die Salze fühlen sich im trockenen Zustande fettig, campherartig an, und besitzen einen schwachen eigenthümlichen Geruch.

Salpetersaures Elaylstannäthyl-Oxyd wird erhalten, wenn man das durch Wasser aus der kalten weingeistigen Lösung gefällte Gemenge von Radicalen (vergl. S. 314), namentlich die zuletzt niederfallenden Portionen, in einer Mischung von Weingeist und Aether löst, die gelösten Radicale mit so viel salpetersaurem Silberoxyd, als gerade zur Umsetzung nöthig ist, versetzt, und die vom Silberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit in gelinder Wärme verdunstet. In dem öligen Rückstand bilden sich nach einiger Zeit Krystalle, die mit Aether behandelt sich nur zum Theil auflösen; aus der ätherischen

Lösung krystallisirt das salpetersaure Elaylstannäthyl-Oxyd; doch sind nur die zuletzt sich abscheidenden Krystalle die reine Verbindung, deren Zusammensetzung $Sn_4(C_4H_5)_4O$, NO_5 ist.

	berechnet		gefunden
Sn_4	236	57,01	—
C_{16}	96	23,14	22,23
H_{20}	20	4,83	5,02
O	8	1,98	—
NO_5	54	13,04	13,43
	404	100,00	

Jod-Elaylstannäthyl, dessen Darstellung S. 314 u. 316 angegeben wurde, krystallisirt gewöhnlich in rhombischen Tafeln, manchmal aber auch in schuppigen und in nadelförmigen Krystallen, welche sich fettig anfühlen und leicht zerreiben lassen. In Wasser ist die Verbindung ganz unlöslich, aber leichtlöslich in Weingeist und namentlich in Aether. Das Präparat für die drei ersten Analysen war, wie S. 314, das für die zwei letzten, wie S. 316 angegeben dargestellt.

	berechnet		gefunden				
Sn_4	236	49,27		49,22		—	—
C_{16}	96	20,04	19,61	19,14	19,28	19,71	19,26
H_{20}	20	4,18	4,32	4,28	4,52	4,40	4,22
J	127	26,51	25,74	26,00	25,10	26,51	
	479	100,00					

Brom-Elaylstannäthyl besitzt denen der vorhergehenden Verbindungen ähnliche Eigenschaften. Es wird erhalten, wenn das durch Wasser gefällte Gemenge von Radicalen (vergl. S. 314) in der weingeistig-ätherischen Lösung mit Brom gesättigt, und die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen wird, wo sich in dem öligen Rückstand Krystalle bilden, welche ausgepreſst und aus der ätherischen Lösung umkrystallisirt werden; was sich zuletzt ausscheidet, ist

Brom-Elaylstannäthyl, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird.

	berechnet		gefunden		
Sn_4	236	54,63	—	—	—
C_{16}	96	22,22	21,40	22,22	22,17
H_{20}	20	4,63	4,56	4,78	—
Br	80	18,52		18,08	
	432	100,00			

Chlor - Elaylstannäthyl krystallisirt zuletzt heraus, wenn das Gemenge der Oxyde in weingeistiger Salzsäure gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. In seinen Eigenschaften kommt es mit den vorhergehenden Verbindungen überein.

Acetstannäthyl $Sn_4(C_4H_5)_3$ scheidet sich aus beim Erkalten der weingeistigen, vom Aether durch Abdestilliren desselben befreiten Lösung der Radicale (vergl. S. 313 f.); dieses Radical ist es, welches die ersten Portionen des Radicalgemenges wesentlich ausmacht, welches auf Zusatz von Wasser zu der kalten weingeistigen Lösung gefällt wird (vergl. S. 314). Im reineren Zustande wurde es nicht erhalten.

Acetstannäthyl - Oxyd wird, wie die bereits erwähnten Oxyde, aus der Jodverbindung durch Ammoniak als ein weifses, amorphes, in wässerigem Kali lösliches Pulver gefällt, und steht in seinen Verhältnissen dem Elaylstannäthyl-Oxyd am nächsten. Die Salze sind kaum in Wasser löslich, wohl aber in Weingeist. Das salpetersaure Salz löst sich auch etwas in Aether.

Salpetersaures Acetstannäthyl-Oxyd wird gemeinschaftlich mit salpetersaurem Elaylstannäthyl-Oxyd erhalten, wenn man das Gemenge von Radicalen, welches durch Wasser aus der kalten weingeistigen Lösung gefällt wurde (vergl. S. 314), durch salpetersaures Silberoxyd in salpetersaure Salze über-

führt. Da es in Aether schwer löslich ist, kann es durch mehrmaliges Behandeln mit kaltem Aether und Umkrystallisiren aus der ätherisch-weingeistigen Lösung, aus welcher es zuerst sich abscheidet, reiner, jedoch nur schwierig ganz rein erhalten werden. Besser stellt man es dar durch Zersetzung der reinen Jodverbindung mit einer genau zureichenden Menge salpetersauren Silberoxyds in weingeistiger Lösung. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden, ziemlich harten, beim Erhitzen ohne Verpuffung abbrennenden Krystallen. Seine Zusammensetzung ist :

	berechnet		gefunden
Sn_4	236	61,30	—
C_{12}	72	18,70	18,32
H_{15}	15	3,89	4,67
O	8	2,09	—
NO_5	54	14,02	13,67
	385	100,0	

Jod-Acetstannäthyl krystallisirt aus der ätherischen Lösung gewöhnlich in schönen sternförmig gruppirten Nadeln, öfters aber auch, und namentlich aus der weingeistigen Lösung, in kleinen nadelförmigen Krystallen. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Weingeist und Aether, doch weniger leicht, als das Jod-Elaylstannäthyl. Es ist fast geruchlos. Die Zusammensetzung ist $Sn_4(C_4H_5)_3J$. Das Präparat für die erste der folgenden Analysen war auf die S. 313, das Präparat für die anderen Analysen auf die S. 316 angegebene Weise dargestellt.

	berechnet		gefunden			
Sn_4	236	52,45	—		51,64	
C_{12}	72	16,00	15,26	15,25	15,41	15,50
H_{15}	15	3,33	3,60	3,46	3,41	3,45
J	127	28,22	28,78	28,06	28,38	28,34
	450	100,00				

Brom-Acetstannäthyl erhält man, wenn man die ätherische Lösung des Radicalgemenges, welches aus der kalten weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt wird (vergl. S. 314), mit Brom sättigt und der freiwilligen Verdunstung überläfst. Die Verbindung $Sn_4(C_4H_5)_3Br$ scheidet sich dann zuerst in kleinen nadelförmigen Krystallen aus (gefunden wurden darin 20,50 pC. Brom; es berechnen sich dafür 19,85 pC.).

Methstannäthyl $Sn_2(C_4H_5)_3$ bildet zusammen mit Aethstannäthyl den Hauptbestandtheil der letzten Portionen, welche aus der kalten weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt werden (vergl. S. 314), und die sich durch ihre Flüchtigkeit von ähnlichen Radicalgemengen unterscheiden.

Das *Methstannäthyl-Oxyd* wird so erhalten, dafs man das in Weingeist gelöste reine schwefelsaure Salz, das wie S. 315 angegeben dargestellt wird, mit Barytwasser zersetzt, das Ganze bei etwa 80° zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit wasserfreiem Weingeist schüttelt, und die filtrirte weingeistige Lösung bei möglichst abgehaltener Luft, am besten unter einer Glocke über Schwefelsäure, verdunstet. Bei einer gewissen Concentration bilden sich schöne, durchsichtige, säulenförmige Krystalle, welche das Hydrat der Base, wahrscheinlich noch mit Krystallwasser, sind. Diese Krystalle schmelzen schon unter 100° zu einer öligen Flüssigkeit, und verflüchtigen sich nach und nach, doch sehr langsam; schmilzt man die Krystalle auf dem Wasserbad und hält einen mit Salzsäure befeuchteten Stab darüber, so bilden sich weifse Nebel. Unter einer Glocke über Schwefelsäure nimmt das Gewicht der Krystalle stets ab, ohne dafs sie dabei ihre Durchsichtigkeit verlieren; über gebranntem Kalk werden die Krystalle etwas weniger durchsichtig. Das Hydrat der Base ist in Wasser schwer löslich, es löst sich aber ziemlich leicht selbst in wasserhaltigem Weingeist und auch in Aether. Diese Base scheidet das Ammoniak, die Magnesia, das Zinkoxyd

und überhaupt alle Metalloxyde aus ihren Salzen ab, bläut geröthetes Lackmuspapier, schmeckt ätzend, penetrant und nachhaltig; sie zieht an der Luft schnell Kohlensäure an, welche ihr durch Aetzkalk wieder entzogen werden kann. Ihre Salze, mit Ausnahme des salpetersauren, sind krystallisirbar und lösen sich sämmtlich in Weingeist und auch in Aether.

Das *schwefelsaure Methstannäthyl-Oxyd*, dessen Darstellung S. 315 angegeben wurde, krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in schönen, luftbeständigen, säulenförmigen Krystallen, die in Wasser sehr schwer löslich sind und (bei 50° getrocknet) die Zusammensetzung $Sn_2(C_6H_5)_3O$, SO_3 haben.

	berechnet		gefunden			
Sn_2	118	46,60	—	—	—	—
C_{12}	72	28,45	28,01	28,17	28,43	28,02
H_{15}	15	5,93	5,94	6,24	6,01	6,08
O	8	3,21	—	—	—	—
SO_3	40	15,81	15,79	15,56	15,78	15,72
	253	100,00				

Salpetersaures Methstannäthyl-Oxyd kann dargestellt werden durch Zusatz verdünnter Salpetersäure zu der weingeistigen Lösung der Base, Schütteln mit Aether und dann mit so viel Wasser, dafs sich die ätherische Lösung des Salzes abscheidet, und Verdunsten der letzteren. Das Salz bleibt als syrupdicke Masse zurück, welche in der Kälte einen farblosen, durchsichtigen, firnifsartigen Körper darstellt, in Weingeist und in Aether leicht löslich ist, und ohne Verpuffung mit einer matten Lichtentwicklung abbrennt. Es wurden darin 20,60 pC. Salpetersäure gefunden, nach der Formel $Sn_2(C_6H_5)_3O$, NO_5 berechnen sich 20,22 pC.

Setzt man zu der weingeistigen Lösung des Methstannäthyl-Oxyds so lange Jod oder Brom, als noch die Farbe

verschwindet, so scheiden sich kleine glänzende Krystalle von *jodsaurem* oder *bromsaurem Methstannäthyl-Oxyd* aus, die beim Erhitzen schwach verpuffen; in der Lösung befindet sich Jod- oder Brom-Methstannäthyl.

Jod-Methstannäthyl wird nur auf die Art rein erhalten, dafs man die weingeistige Lösung des Oxydes mit wässeriger Jodwasserstoffsäure, Aether und so viel Wasser, als zur Ausscheidung der ätherischen Lösung der Verbindung nöthig ist, schüttelt, und die ätherische Lösung verdunstet; das Jod-Methstannäthyl bleibt, mit einer kleinen Schichte Wasser bedeckt, zurück, und wird nach dem Entfernen des letzteren mit etwas Chlorcalcium zusammengebracht und nach einiger Zeit davon abgegossen. Es ist eine dünnflüssige, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,850 spec. Gew. und durchdringendem, die Augen und die Nase heftig reizendem Geruch nach Senföl, die, obgleich sie erst bei 180 bis 200° siedet, sich doch schon auf dem Wasserbade nach längerer Zeit vollständig verflüchtigt. Das Jod-Methstannäthyl mischt sich mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen, löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in wasserhaltigem Weingeist. Es ist $Sn_2(C_4H_5)_3J$.

	berechnet		gefunden		
Sn_2	118	35,54	—	—	—
C_{12}	72	21,69	21,96	22,06	21,83
H_{15}	15	4,52	4,58	4,68	4,71
J	127	38,25	37,93	37,55	
	332	100,00			

Brom-Methstannäthyl wird in ganz entsprechender Weise, mit Anwendung von Bromwasserstoffsäure, erhalten; oder auch durch Sättigung der weingeistigen Lösung des Oxyds mit Brom, Schütteln der Lösung mit Aether und Wasser und Verdunsten der ätherischen Lösung. Die Bromverbindung gleicht in den physikalischen Verhältnissen ganz der Jodver-

bindung; ihr spec. Gew. ist = 1,630, ihre Zusammensetzung $Sn_2(C_4H_5)_3Br$ (gefunden 27,66, berechnet 28,07 pC. Brom). — Auch *Chlor-Methstannäthyl* wird in entsprechender Weise wie die Jod- und die Bromverbindung erhalten; bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der weingeistigen Lösung des schwefelsauren Salzes bildet sich augenblicklich Chlormethstannäthyl. Dieses ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von noch stärkerem Geruche als die vorhergehenden Haloïdverbindungen, flüchtiger als diese, von 1,320 spec. Gew., mit Weingeist und mit Aether in allen Verhältnissen mischbar. Seine Zusammensetzung ist $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$ (gefunden 14,55, berechnet 14,76 pC. Chlor).

Ueber das Vorkommen von **Aethstannäthyl** $Sn_4(C_4H_5)_8$ vergl. S. 315 u. 327. — Das *Aethstannäthyl-Oxyd* wird aus dem reinen schwefelsauren Salze (vergl. S. 315) in derselben Weise erhalten, wie für die Darstellung des Methstannäthyl-Oxyds (S. 327) angegeben wurde. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung als Hydrat in warzenförmigen Drusen, ist in seinen Eigenschaften dem Methstannäthyl-Oxyd ähnlich, verhält sich wie eine starke Basis, bläut rothes Lackmuspapier, schmeckt ätzend und scharf, scheidet das Ammoniak und die Metalloxyde aus ihren Verbindungen ab, ist in Wasser schwer löslich, in Weingeist und in Aether leicht löslich, zieht die Kohlensäure aus der Luft rasch an, giebt mit den Säuren krystallisirbare, in Weingeist leicht lösliche Salze; doch scheint es eine etwas schwächere Base zu seyn, als das Methstannäthyl-Oxyd. Das auf dem Wasserbad einige Zeit in flüssigem Zustand erhaltene, von Kohlensäure nicht ganz freie Hydrat ergab 28,00 pC. Kohlenstoff und 6,41 pC. Wasserstoff; nach der Formel $Sn_4(C_4H_5)_8O+HO$ berechnen sich 30,26 pC. Kohlenstoff und 6,30 pC. Wasserstoff.

Die Darstellung des *schwefelsauren Aethstannäthyl-Oxyds* wurde oben (S. 315) angegeben; es krystallisirt aus der

weingeistigen Lösung in kleinen Krystallnadeln, die an der Luft schnell undurchsichtig werden, in Wasser fast gar nicht, in Weingeist schwerer löslich sind, als das entsprechende Methstannäthyl-Salz. Die Zusammensetzung des bei 50° getrockneten Salzes ist $Sn_4(C_4H_5)_8O$, SO_3.

	berechnet		gefunden		
Sn_4	236	55,03	—	—	—
C_{20}	120	27,97	27,31	27,53	27,11
H_{25}	25	5,82	6,01	5,98	5,75
O	8	1,86	—	—	—
SO_3	40	9,32	9,20	9,17	8,91
	429	100,00			

Das *salpetersaure Aethstannäthyl-Oxyd* wird auf gleiche Weise wie das entsprechende Methstannäthyl-Salz dargestellt, mit dem es auch in den Eigenschaften übereinkommt; das *jodsaure* und das *bromsaure Aethstannäthyl-Oxyd* scheiden sich aus, wenn die weingeistige Lösung des Oxyds mit Jod oder Brom gesättigt wird.

Die Haloïdverbindungen des Aethstannäthyls unterscheiden sich von denen des Methstannäthyls nur dadurch, dafs sie dickflüssig sind und ein geringeres spec. Gew. haben; im Geruch, Verhalten zu Wasser, Weingeist und Aether kommen sie mit den letzteren ganz überein, und auch die Darstellung derselben geschieht in ganz entsprechender Weise. Das *Jod-Aethstannäthyl* ist farblos, dickölig, von 1,724 spec. Gew.

	berechnet		gefunden	
Sn_4	236	46,46	—	—
C_{10}	120	23,62	23,75	22,92
C_{25}	25	4,90	5,08	5,21
J	127	25,02	25,62	26,43
	508	100,00		

Das *Brom-Aethstannäthyl* $Sn_4(C_4H_5)_8Br$ ist weniger dickflüssig, als die Jodverbindung, von 1,48 spec. Gew. (gefunden

17,40, berechnet 17,38 pC. Brom). Das *Chlor-Aethstannäthyl* $Sn_4(C_4H_5)_3Cl$ gleicht ganz der Bromverbindung, hat 1,30 spec. Gew. (gefunden 8,14, berechnet 8,52 pC. Chlor).

Die Haloïdverbindungen werden durch hineingebrachtes Kalium oder Natrium reducirt; nach vollendeter Einwirkung des Alkalimetalls entzieht man der Masse das Radical durch Aether und verdunstet die ätherische Lösung. Bei den festen Haloïdverbindungen möchte jedoch nach Löwig's Ansicht dieser Weg kein genügendes Resultat geben.

Für das gleichzeitige Auftreten der hier besprochenen Radicale und ihrer entsprechenden Jodverbindungen bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium können nach Löwig zwei Erklärungen gegeben werden, die allerdings in ihren Endresultaten mit einander übereinkommen. Für den einfachsten Fall, die Bildung von Stannäthyl $Sn(C_4H_5)$ und Jod-Stannäthyl-$Sn(C_4H_5)J$ kann man, nach der einen Erklärungsweise, annehmen, es entstehe zuerst Zinnäthyl und Jodnatrium ($SnNa + (C_4H_5)J = Sn(C_4H_5) + NaJ$; Löwig überzeugte sich, dafs kein Jodzinn bei dieser Einwirkung gebildet wird); dann wirke das Stannäthyl auf weiteres Jodäthyl ein, unter Bildung von Jod-Stannäthyl und Vereinigung des frei werdenden Aethyls mit dem überschüssig vorhandenen Zinn zu Stannäthyl ($Sn(C_4H_5) + Sn + (C_4H_5)J = Sn(C_4H_5)J + Sn(C_4H_5)$; bei überschüssigem Natrium entstehe durch die reducirende Einwirkung desselben auf das Jodäthyl oder das Jod-Stannäthyl letzteres nicht. Nach der anderen Erklärungsweise wirken zuerst 2 Aeq. Jodäthyl auf 2 Aeq. Zinn und 1 Aeq. Natrium ein, unter Bildung von Stannäthyl, Jod-Stannäthyl und Jodnatrium ($2(C_4H_5)J + 2Sn + Na = Sn(C_4H_5) + Sn(C_4H_5)J + NaJ$), dann werde das gebildete Jod-Stannäthyl entweder ganz oder theilweise durch

noch vorhandenes Natrium reducirt; bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinn allein (vergl. S. 335) wirke letzteres wie das Natrium in der eben gegebenen Erklärung. Durch das Aufeinanderwirken von Zinn, Natrium und Jodäthyl in anderen Verhältnissen und unter anderen Umständen (vergl. S. 308) entstehen die anderen Radicale.

Löwig betrachtet, wie schon die von ihm gewählten Benennungen andeuten, diese Radicale als Kohlenwasserstoffen vergleichbar, deren Kohlenstoffgehalt durch eine äquivalente Menge Zinn, deren Wasserstoffgehalt durch eine äquivalente Menge Aethyl vertreten sey. Er vergleicht

das	Metylenstannäthyl	$Sn_2(C_4H_5)_2$	dem	Metylen	C_2H_2
„	Elaylstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_4$	„	Elayl	C_4H_4
„	Acetstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_3$	„	Acetyl	C_4H_3
„	Methstannäthyl	$Sn_2(C_4H_5)_3$	„	Methyl	C_2H_3
„	Aethstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_5$	„	Aethyl	C_4H_5.

Er hält es für möglich, und hofft dafür bald Belege mittheilen zu können, dafs auch aus Zinn und Wasserstoff bestehende, den Kohlenwasserstoffen vergleichbare Radicale darstellbar seyn müssen.

Ueber das Stannäthyl

haben auch Cahours und Riche *) Mittheilungen gemacht. Sie befolgten den von Frankland **) eingeschlagenen Weg, das Metall mit Jodäthyl längere Zeit zu erhitzen. Wird Zinnfeile mit Jodäthyl in Glasröhren eingeschmolzen im Oelbad auf 160 bis 180° anhaltend erhitzt, so nimmt das Volum

*) Compt. rend. XXXV, 91.

**) Diese Annalen LXXI, 171 u. 213. Frankland's neuere umfassende Untersuchungen über Stannäthyl und andere organische Verbindungen, welche Metalle enthalten, finden sich in diesen Annalen LXXXV, 329.

der Flüssigkeit allmälig ab, und nach 20 bis höchstens 24 Stunden gesteht die Flüssigkeit beim Erhalten zu einer krystallinischen Masse. Dieses feste Product ist ein Gemenge von unveränderter Zinnfeile, gelbem und rothem Jodzinn und einem in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper, der sich in Wasser und noch besser in Weingeist löst. Zur Reindarstellung des letzteren Körpers behandelt man das feste Product aus mehreren Glasröhren mit starkem Weingeist, und überläfst das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, wo sich lange glänzende Nadeln ausscheiden, die stark nach Rüben riechen und in Folge der Zersetzung eines sehr kleinen Theils der Substanz gelblich gefärbt sind, namentlich wenn das sie enthaltende Gefäfs den Sonnenstrahlen ausgesetzt ist. Beim Auspressen zwischen Fliefspapier werden die Krystalle farblos und fast ganz geruchlos. So gereinigt schmilzt die neue Verbindung bei 38° zu einem farblosen Oel; stärker erhitzt giebt sie farblose Dämpfe, welche sich zu langen farblosen Nadeln verdichten, und nur sehr wenig wird bei dieser Sublimation zersetzt. In kaltem Wasser löst sich diese Substanz nur wenig, und bei dem Erwärmen wird sie zu einem unter dem Wasser befindlichen farblosen Oel, das sich nach und nach auflöst. In Weingeist, namentlich in heifsem, löst sie sich reichlicher, und noch leichter in Aether. Sie ist *Jod-Stannäthyl*, SnC_4H_5J.

	berechnet		gefunden			
Sn	59	27,57	—	—	—	—
C_4	24	11,22	10,98	11,02	11,09	11,17
H_5	5	2,33	2,52	2,57	2,44	2,43
J	126	58,88	58,10		58,34	
	214	100,00				

Die Lösung dieser Verbindung verhält sich zu Metalllösungen wie die Auflösung eines Jodmetalls; mit Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen giebt sie dieselben Niederschläge wie Jodkalium.

Bei tropfenweisem Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung der vorhergehenden Verbindung schlägt sich Jodsilber nieder, und aus dem eingedampften Filtrat scheidet sich weifses krystallinisches *salpetersaures Stannäthyl-Oxyd*, SnC_4H_5O, NO_5, aus. Mit schwefelsaurem Silberoxyd wird in derselben Weise *schwefelsaures Stannäthyl-Oxyd*, SnC_4H_5O,SO_3, in kleinen perlmutterartigen Schuppen erhalten. Ammoniak fällt aus der Lösung der vorhergehenden Salze *Stannäthyl-Oxyd*, SnC_4H_5O, als weifsen, schweren, amorphen Niederschlag, der sich in verdünnter Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure unter Bildung der eben besprochenen Salze leicht auflöst, auch in Essigsäure unter Bildung einer krystallisirbaren Verbindung löslich ist. In Salzsäure löst sich derselbe unter Bildung einer aus der concentrirten Lösung in schönen weifsen Nadeln krystallisirenden Verbindung, des *Chlor-Stannäthyls*, SnC_4H_5Cl.

Jodmethyl giebt bei gleicher Behandlung mit Zinn *Jod-Stannmethyl*, SnC_2H_3J; doch gelingt der Versuch weniger gut. Jodamyl zeigte selbst bei 10- bis 12tägiger Einwirkung auf Zinn keine merkbare Veränderung.

Cahours betrachtet das Stannäthyl als den Aetherarten vergleichbar, welche durch salzbildende Elemente gebildet werden; als Jodäthyl, in welchem das Jod durch Zinn vertreten sey. Der electropositivere Character des Zinns sey die Ursache, dafs das Stannäthyl selbst der Vereinigung mit Jod, Sauerstoff u. a. fähig sey. — Löwig*) spricht sich gegen diese Auffassung aus. Er glaubt, dafs bei der von Cahours angewendeten Bildungsweise des Jod-Stannäthyls sich aufserdem auch freies Stannäthyl bilde, welches aber, als in Weingeist unlöslich, bei Cahours' Behandlung im Filterrückstand bleibe.

*) In der S. 308 angef. Abhandlung.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Amyl-Bioxysulfocarbonat.

Aus der von Desains *) durch Einwirkung von Jod auf xanthonsaures Kali erhaltenen und von Debus **) als Aethyl-Bioxysulfocarbonat bezeichneten Verbindung $C_6H_5S_4O_2$ bildet sich nach der Beobachtung des letzteren durch die Einwirkung von Ammoniak Xanthogenamid (Xanthamid) $C_6H_7NS_2O_2$ und xanthonsaures Ammoniak. M. W. Johnson †) hat Versuche über die dem Xanthamid entsprechende Verbindung aus der Amylreihe angestellt.

Zur Bereitung des Amyl-Bioxysulfocarbonats wurde im Wesentlichen der schon von Desains eingeschlagene Weg befolgt. Zu grob gepulvertem Kalihydrat wurde Fuselöl und überschüssiger wasserfreier Schwefelkohlenstoff gesetzt, und das Gemenge bis zur Bildung einer weichen gelben Masse gerieben, in welcher sich gewöhnlich eine kleine Menge einer rothen öligen Flüssigkeit vertheilt fand. Das so dargestellte amylxanthonsaure Kali wurde in einen Kolben zusammen mit so viel Schwefelkohlenstoff gebracht, dafs ein dünner Teig entstand, und dann Jod zugesetzt, wo augenblicklich Entfärbung und Erwärmung eintrat. Beim Umschütteln bildete sich ein graues Gemenge von körnigem Jodkalium und einer gelben beweglichen Flüssigkeit; nach dem Abfiltriren, Auswaschen des Filterrückstands mit Schwefelkohlenstoff, und Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus dem Filtrat blieb das Amyl-Bioxysulfocarbonat als gelbe ölige Flüssigkeit zurück.

*) Diese Annalen LXIV, 325.

**) Diese Annalen LXXII, 1.

†) Chem. Soc. Quarterly Journal V, 142.

Um hieraus durch Ammoniak die dem Xanthamid entsprechende Verbindung zu erhalten, liefs sich der für die Darstellung als Xanthamids vortheilhafte Weg nicht mit Erfolg einschlagen, in die alkoholische Lösung des Amyl-Bioxysulfocarbonats trocknes Ammoniakgas einzuleiten, und das Amid von dem zugleich gebildeten Ammoniaksalz durch Behandlung des Abdampfrückstands mit Aether zu trennen; weil das Amyl-Xanthamid nur wenig mehr in Aether löslich ist, als das begleitende amylxanthonsaure Ammoniumoxyd. Es wurde vortheilhaft gefunden, das Amyl-Bioxysulfocarbonat mit concentrirtem wässerigem Ammoniak bei wenig erhöhter Temperatur zu digeriren; nach wenigen Minuten wird die Mischung trübe, Schwefel scheidet sich ab, und eine gelbe Flüssigkeit, in welcher ölige Theilchen suspendirt sind, schwimmt oben auf. In 4 bis 5 Stunden ist die Einwirkung vollendet. Bei Behandlung von 1 Volum Amyl-Bioxysulfocarbonat mit 3 Volumen Ammoniakflüssigkeit entsteht eine halbfeste Masse, die mit Wasser verdünnt und auf ein benetztes Filter gebracht ein klares gelbes Filtrat giebt, welchem nur wenige ölige Kügelchen beigemengt sind, die sich durch nochmalige Filtration vollständig trennen lassen. Die auf dem Filter bleibende ölige Flüssigkeit wird mit Wasser wohl ausgewaschen, und auf ein trocknes Filter gebracht, wo Schwefel zurückbleibt und eine durchsichtige, hellgelbe, ölige Flüssigkeit durchfiltrirt, welche einige Zeit in den leeren Raum über Schwefelsäure gebracht und vollständiger dann noch so getrocknet wird, dafs man unter schwacher Erwärmung einen Strom von trocknem Kohlensäuregas durch sie hindurchstreichen läfst.

Das so dargestellte *Xanthamylamid* war nicht ganz frei von Fuselöl und Wasser; die Zusammensetzung näherte sich der durch die Formel $C_{12}H_{18}NS_2O_2$ geforderten.

	berechnet		gefunden	
C_{12}	72	48,98	49,11	49,38
H_{13}	13	8,85	10,27	9,82
N	14	9,52	—	—
S_2	32	21,77	21,15	20,67
O_2	16	10,88	—	—
	147	100,00		

Das Xanthamylamid liefs sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Bei Erwärmung auf 184° C. kochte die Flüssigkeit und ölige Tropfen destillirten über, während zugleich ein starker Geruch nach Amyl-Mercaptan auftrat. Das in Alkohol gelöste Destillat gab mit Quecksilberchlorid einen reichlichen weifsen Niederschlag. Der dunkelgraue Destillationsrückstand gab nach dem Kochen mit Wasser und Filtriren eine Flüssigkeit, die auf ein kleines Volum eingedampft und rasch umgerührt in der Kälte einen an den Wandungen des Gefäfses anhängenden, körnigen, rehbraunen Niederschlag von Cyanursäure gab :

$$3\ (C_{12}H_{13}NS_2O_2) = 3\ (C_{10}H_{11}S\,.\,HS) + C_6N_3O_3\,.\,3\ HO$$

Xanthamylamid — Amylmercaptan — Cyanursäurehydrat.

Bei dem Erhitzen des Xanthamylamids auf einem Platinblech stöfst es reichliche weifse Dämpfe aus und verbrennt mit leuchtender gelber Flamme. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Beim Kochen mit Barythydrat wird es zersetzt; Fuselöl geht über, Ammoniak wird entwickelt und Schwefelcyanbarium findet sich in der Flüssigkeit :

$$C_{12}H_{13}NS_2O_2 + BaO,\ HO = C_{10}H_{12}O_2 + Ba\,.\,C_2NS_2 + 2\ HO.$$

Kali bewirkt dieselbe Zersetzung. Schwefelsäure löst das Xanthamylamid in der Kälte; bei dem Verdünnen trübt sich die Lösung durch Ausscheidung öliger Theilchen. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, unter Entwicklung rother Dämpfe; die entstehende Lösung trübt sich beim Verdünnen und Oeltröpfchen schwimmen auf. Concentrirte Salzsäure scheint selbst beim Kochen nicht einzuwirken. Chlorwasser

wirkt sogleich ein, eine flüchtige ölige Flüssigkeit bildet sich und Schwefel scheidet sich ab. Jod löst sich in kaltem Xanthamylamid unter rother Färbung; die Lösung wird beim Erwärmen entfärbt und ein farbloses, in Alkohol lösliches Oel scheidet sich ab. Brom wird durch Xanthamylamid sogleich entfärbt; eine weifse feste Masse entsteht, die mit Alkohol eine milchige Flüssigkeit giebt, aus welcher Wasser ein farbloses Oel abscheidet.

Alkoholische Lösungen von essigsaurem Bleioxyd, Kupferchlorid und salpetersaurem Silberoxyd werden durch eine alkoholische Lösung von Xanthamylamid nicht gefällt. Eine wässerige Lösung von Platinchlorid giebt jedoch einen reichlichen, schwach und eigenthümlich riechenden Niederschlag, der in Alkohol wenig löslich ist; beim Abdampfen der Lösung scheidet sich eine gelbe krystallinische Verbindung aus, und die sich bräunende Mutterflüssigkeit giebt beim Abdampfen unter Entwicklung von Chlorwasserstoff einen amorphen braunen Rückstand. 'Bei Anwendung alkoholischer Lösung von Platinchlorid scheidet sich Nichts ab; aus der eingedampften Mischung setzt sich eine rothe krystallinische Verbindung ab.

Bei allmäligem Zusatz einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid zu einer eben solchen von Xanthamylamid bildet sich ein reichlicher weifser Niederschlag, aus kleinen federigen Krystallen bestehend; die Verbindung wird durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus heifsem gereinigt. Sie ist $C_{12}H_{13}NS_2O_2 + 4\ HgCl$.

	berechnet		gefunden		
C_{12}	72	10,45	11,02	10,65	10,13
H_{13}	13	1,89	1,94	2,20	2,05
N	14	2,03	1,48	—	—
S_2	32	4,64	—	—	—
O_2	16	2,32	—	—	—
Hg_4	400,28	58,07	57,72	58,40	58,18
Cl_4	142	20,60	—	—	—
	689,28	100,00			

Diese Quecksilberverbindung ist unlöslich in Wasser, in welchem sie sich allmälig unter Freiwerden des Geruchs nach Fuselöl zersetzt. Sie löst sich nur wenig in kaltem Alkohol oder Aether, mehr in siedendem.

Die Bildung des Xanthamylamids aus dem Amylbioxysulfocarbonat erklärt sich nach der Gleichung :

$$2C_{12}H_{11}S_4O_2+2NH_3=C_{12}H_{13}NS_2O_2+NH_4O.C_{10}H_{11}O,2CS_2+2S.$$

Amyl-Bioxysulfocarbonat — Xanthamylamid — Amylxanthonsaures Ammoniumoxyd.

Das gleichzeitig gebildete amylxanthonsaure Ammoniumoxyd, welches in dem vom Xanthamylamid und Schwefel getrennten Filtrat enthalten ist, krystallisirt aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung in langen farblosen Prismen, und läfst sich bei vorsichtigem Erwärmen zwischen zwei Uhrgläsern sublimiren. Aus einer kalten wässerigen Lösung krystallirt es beim Abdampfen im leeren Raum; doch wird es durch Wasser allmälig zersetzt,, unter Bildung einer öligen Flüssigkeit. Beim Abdampfen der Lösung im Wasserbad verflüchtigt sich das Salz mit den Wasserdämpfen. Auch beim Verweilen der trockenen Krystalle an der Luft zersetzen sie sich; dabei bildet sich stets Schwefelcyanammonium und ein gelbes Oel, welches von Xanthamylamid verschieden ist. Bei etwas rascherem Erwärmen wird das Salz zersetzt; weifse Dämpfe entwickeln sich, die sich zu farblosen und gelben Kügelchen verdichten; das Salz färbt sich dunkler gelb und wird plötzlich unter Aufbrausen und Entwicklung von Schwefelammonium zu einer trüben gelben Flüssigkeit, die mit Wasser eine Schwefelcyanammonium enthaltende Lösung giebt, auf welcher Tropfen von Fuselöl schwimmen. Aetzkali entwickelt aus der wässerigen Lösung des Salzes schon in der Kälte Ammoniak; Salzsäure scheidet daraus eine flüchtige, in Wasser unlösliche, erstickend riechende, ölige Säure. Das aus der wässerigen, mit Alkohol versetzten Lösung des Ammoniumxydsalzes durch Versetzen mit alkoholischem essigsaurem Blei-

oxyd gebildete und in zarten glänzenden Blättchen auskrystallisirte Bleioxydsalz ergab 38,32 pC. Blei; nach der Formel PbO, $C_{10}H_{11}O$, 2 CS_2 berechnen sich 38,85.

Als amylxanthonsaures Bleioxyd, frisch bereitet und rasch mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Alkohol suspendirt mittelst eingeleiteten Schwefelwasserstoffgases zersetzt wurde, zeigte die vom Schwefelblei abfiltrirte und durch Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit saure Reaction; obgleich keine Schwefelsäure darin enthalten war, gab sie doch mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen gelblichweifsen krystallinischen Niederschlag, mit Kali ein krystallinisches Salz; beim Eindampfen blieb eine stark saure Flüssigkeit, die bei stärkerem Eindampfen weifse erstickende Dämpfe ausstiefs.

Bei der Destillation von amylxanthonsaurem Kali mit ätherschwefelsaurem Kali bildete sich schwefelkohlensaures Aethyloxyd-Amyloxyd:

$$KO,C_{10}H_{11}O,2CS_2+KO,C_4H_5O,2SO_3=\left\{\begin{matrix}C_4H_5O,CS_2\\C_{10}H_{11}O,CS_2\end{matrix}\right\}+2KO,SO_3.$$

Das Destillat, welches aus einer oberen gelben aromatischen Schichte und einer unteren farblosen bestand, wurde während mehrerer Tage mit concentrirtem Ammoniak digerirt. Eine gelb gefärbte Mischung bildete sich, die nach Amylmercaptan roch; die Bildung von Xanthamylamid liefs sich nicht mit Bestimmtheit nachweisen. — Das auf ähnliche Weise dargestellte schwefelkohlensaure Methyloxyd-Amyloxyd gab aber mit trocknem Ammoniakgas erhitzt und mehrere Monate lang damit digerirt unzweifelhaft Xanthamylamid:

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_3O,\ CS_2\\C_{10}H_{11}O,\ CS_2\end{matrix}\right\}+NH_3=C_{12}H_{13}NS_2O_2+C_2H_3S\,.\,HS.$$

Ueber das Piperidin, eine aus dem Piperin entstehende Basis.

Wertheim's Angabe *), dafs bei der Destillation des Piperins mit Natron-Kalk sich Picolin bilde, veranlafste Cahours **) zur genaueren Untersuchung der hierbei stattfindenden Zersetzung des Piperins. Bei der Destillation von 1 Theil Piperin mit 2½ bis 3 Theilen Kali-Kalk sammelte sich in der kalt gehaltenen Vorlage eine Flüssigkeit, welche Wasser, zwei verschiedene flüchtige Basen und eine Spur einer neutralen Substanz enthielt, die angenehm aromatisch und an die zur Benzoylreihe gehörigen Körper erinnernd roch. Bei Behandlung dieser Flüssigkeit mit Stücken caustischen Kalis sondert sich eine leichte ölartige Flüssigkeit ab, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt und bei der Destillation fast ganz zwischen 105 und 108° übergeht; gegen das Ende der Destillation steigt das Thermometer rasch auf 210°, wo es stationär bleibt. Das flüchtigste Product, welches mehr als $^{9}/_{10}$ des rohen ausmacht, geht bei der Rectification bei 100° vollständig über. Es ist eine farblose, stark ammoniakalisch und zugleich an Pfeffer erinnernd riechende Flüssigkeit, die geröthetes Lackmuspapier stark bläut, sehr caustisch schmeckt und die stärksten Säuren neutralisirt. Diese Substanz löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, welchem sie stark alkalische Eigenschaften mittheilt. Diese Base verhält sich gegen Lösungen von Salzen ähnlich wie Ammoniak, scheint jedoch Kupferoxyd und Zinkoxyd nicht wieder aufzulösen. Sie bildet mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure u. a. gut krystallisirbare Verbindungen. Das salzsaure

*) Diese Annalen LXX, 62.

**) Compt. rend. XXXIV, 481.

Salz giebt mit Goldchlorid ein aus kleinen goldgelben Nadeln bestehendes Pulver, mit Platinchlorid eine in langen orangefarbenen Nadeln krystallisirende Verbindung. Cahour's Analysen führten für diese Base zu der, von der des Picolins abweichenden, Formel $C_{10}H_{11}N$, welche durch die Analyse der Salze und einiger abgeleiteten Producte, wie auch durch die Dampfdichte (die für die gegebene Formel eine Condensation auf 4 Volume giebt) bestätigt wurde.

Cahours hielt es für möglich, dafs diese Base Ammoniak sein könne, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch $C_{10}H_9$ ersetzt sei. Er versuchte die Base durch Einwirkung alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2$ in zugeschmolzenen Röhren darzustellen. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich ohne sichtbare Einwirkung mit einander; wird die Mischung während mehrerer Tage bei 100° erhalten, so scheidet sich eine allmälig zunehmende Menge von Brommonium ab. Als nach einigen Tagen die Menge dieses Salzes nicht mehr zuzunehmen schien, wurde die Röhre geöffnet und der Rückstand mit Wasser behandelt; es schied sich ein schweres, sehr bewegliches und flüchtiges Oel ab, welches indefs nur die Verbindung $C_{10}H_9Br$ war, die sich auch unmittelbar bei Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf $C_{10}H_{10}Br_2$ bildet. Die stark ammoniakalische Flüssigkeit wurde zur Trockene abgedampft und der Rückstand mit concentrirtem Weingeist behandelt, der nur sehr wenig einer krystallisirbaren Substanz aufnahm, aus welcher Kali ein stark ammoniakalisch riechendes Oel abschied, dessen Menge für eine Analyse nicht hinreichte. — Die Verbindung $C_{10}H_9Br$ wirkt auf alkoholische Ammoniaklösung selbst bei 15tägigem Erwärmen auf 100° nicht ein. — Die Verbindungen $C_4H_4Br_2$, $C_6H_6Br_2$ und $C_8H_8Br_2$ verhalten sich zu alkoholischer Ammoniaklösung gerade so wie $C_{10}H_{10}Br_2$.

Die aus dem Piperin auf die angegebene Art entstehende Base, welche Cahours als *Piperidin* bezeichnet, erhitzt sich bei Berührung mit Jodäthyl so stark, dafs Umherschleudern der Substanz eintritt, wenn die Mischung nicht allmälig und unter Abkühlung vorgenommen wird. Wird die Mischung in verschlossenen Röhren im Wasserbade erhitzt, so wird sie zu einer Masse schöner weifser Krystalle, die bei Zersetzung mit Kali ein ähnlich wie das Piperidin, aber schwächer ammoniakalisch riechendes, bei 128° siedendes Oel ausscheiden. Die Zusammensetzung desselben ist $C_{14}H_{15}N = C_{10}\overset{H_{10}}{(C_4H_5)}N$, mit welcher Formel auch die Analysen der Salze und die Dampfdichte stimmten; das *Aethylpiperidin* entsteht aus dem Piperidin, indem 1 Aeq. Wasserstoff des letzteren durch C_4H_5 ersetzt wird.

In ähnlicher Weise bilden sich *Methylpiperidin* $C_{12}H_{13}N = C_{10}\overset{H_{10}}{(C_2H_3)}N$, welches bei 117° siedet, und *Amylpiperidin* $C_{20}H_{21}N = C_{10}\overset{H_{10}}{(C_{10}H_{11})}N$, welches bei 186° siedet.

Das Aethylpiperidin bringt beim Mischen mit einer neuen Menge Jodäthyl kaum noch Erwärmung hervor. Die Mischung giebt nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° eine krystallisirte harte Substanz, die sich in Alkohol löst und aus der alkoholischen Lösung in schönen Krystallen ausscheidet. Mit Aetzkali in der Hitze behandelt oder bei der Destillation zerfällt diese Verbindung zu Jodäthyl und Aethylpiperidin. Es correspondirt somit diese Verbindung dem Jod-Tetramethylammonium und dem Jod-Teträthylammonium. — Jodamyl giebt ähnliche Resultate.

Hiernach ist das Piperidin eine Imidbase; Ammoniak, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch Gruppen von Atomen ersetzt sind. Welche diese Gruppen seyen, konnte Cahours

nicht entscheiden; er neigt der Ansicht zu, es mögen Aethyl C_4H_5 und Allyl C_6H_5 seyn.

In Berührung mit Schwefelkohlenstoff erwärmt sich das Piperidin stark, ohne Gasentwicklung; die entstehende Verbindung von Piperidin und Schwefelkohlenstoff krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in schiefen rhombischen Prismen. — Mit Chlorbenzoyl und Chlorcumyl giebt das Piperidin krystallisirbare Verbindungen, die dem Benzamid und dem Cuminamid entsprechen. — Schwefelsaures Piperidin giebt bei dem Kochen mit cyansaurem Kali eine dem Harnstoff correspondirende Verbindung; dieselbe Verbindung bildet sich beim Einleiten von feuchtem Chlorcyan in Piperidin, unter gleichzeitiger Bildung des salzsauren Salzes dieser Base. Trockenes Chlorcyan giebt mit Piperidin salzsaures Piperidin und eine dem Cyanamid analoge flüssige Verbindung, welche in Berührung mit Wasser zu der dem Harnstoff correspondirenden Verbindung wird. — Mit Chlor oder Brom behandelt, giebt das Piperidin ölige Producte, die nicht mehr basische Eigenschaften besitzen.

Th. Anderson*) hat daran erinnert, dafs er schon vorher die als Piperidin bezeichnete Base, aber auf andere Weise, erhalten hatte. In der That theilte er früher**) Folgendes mit. Piperin wird durch Salpetersäure heftig angegriffen, unter Entwickelung salpetriger Dämpfe, neben welchen sich ein dem von Bittermandelöl ähnlicher Geruch bemerklich macht. Das Product der Einwirkung ist ein braunes Harz, das sich in Kali mit prächtiger blutrother Farbe löst und beim Kochen damit eine flüchtige Base von eigenthümlichem und etwas aromatischem Geruch entwickelt. Diese

*) Compt. rend. XXXIV, 564.

**) Report of the 20. Meeting of the British Association for the Advancement of Science. Notices and Abstracts, 47.

Base giebt mit Salzsäure ein schönes Salz, das aus der alkoholischen Lösung in fast zolllangen Nadeln krystallisirt, und mit Platinchlorid ein in schönen orangefarbenen Prismen krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N$, HCl, $PtCl_2$.

Cahours*) hat die Priorität der Entdeckung Anderson's anerkannt und sich nur die Berichtigung, wie Alkalien auf Piperin einwirken, und die genauere Untersuchung der Constitution des Piperidins gewahrt.

Ueber die Einwirkung des ätherischen Senföls auf die organischen Basen.

Zinin**) hat das Verhalten der organischen Basen zu dem flüchtigen Senföl untersucht, und gefunden, dafs die flüchtigen künstlichen Basen, dem Ammoniak analog, mit diesem flüchtigen Oele Verbindungen bilden, die ihm indefs niemals oder nur sehr selten basischer Natur zu seyn scheinen***). Er beschreibt zunächst die Verbindungen mit Naphtalidin und Anilin.

Auf Zusatz von Senföl zu einer weingeistigen Lösung von Naphtalidin bilden sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche der Mischung und an dem Boden weifse kleine flachnadelige, strahlenförmig zu Halbkugeln vereinigte Krystalle, die bald eine starke Kruste bilden. Bei Anwendung von 8 Theilen 90procentigen Weingeists auf 1 Theil Naphtalidin scheidet sich in dieser Kruste der gröfste Theil der Verbin-

*) Compt. rend. XXXIV, 696.

**) Petersb. Acad. Bull. X, 346.

***) Vgl. Hinterberger's Abhandlung in diesen Annalen, LXXXIII, 346.

dung aus. Aus 43 Theilen Naphtalidin und 30 Theilen Senföl schieden sich bei der ersten Krystallisation 51 Theile, beim Einkochen der rückständigen Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volums noch 18 Theile der Verbindung aus. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, löslicher in kochendem starkem Weingeist, schwerlöslich in Aether. Bei 130° schmilzt sie zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer weifsen, körnig krystallinischen Masse gesteht. Bei vorsichtiger Destillation geht ein grofser Theil der Verbindung unzersetzt als ölartige, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit über, die erkaltet nur nach längerem Stehen unter Bildung körniger Krystalle erstarrt. Die Analyse führte für diese Verbindung zu der Formel $C_{28}H_{14}N_2S_2 = C_{20}H_9N + C_8H_5NS_2$.

	berechnet		gefunden	
C_{28}	168	69,42	69,72	69,60
H_{14}	14	5,79	6,00	5,90
N_2	28	11,57	—	—
S_2	32	13,22	12,98	13,02
	242	100,00		

Die Verbindung scheint sich mit Säuren nicht zu vereinigen. Aus weingeistigen salzsäure- oder schwefelsäurehaltigen Lösungen krystallisirt sie ohne Veränderung; in heifser concentrirter wässeriger Salzsäure löst sie sich nicht mehr als in reinem Wasser. In Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. löst sie sich bei behutsamem Erwärmen farblos auf, bald aber beginnt die Einwirkung unter heftiger Entwicklung rother Dämpfe und gelber Färbung der Flüssigkeit, aus welcher nun auf Zusatz von Wasser sich ein harziger gelber Körper ausscheidet; wird aber die saure Auflösung bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe gekocht, so giebt sie auf Zusatz von Wasser ein orangegelbes Pulver, das sich in Weingeist und Salpetersäure leicht, in kochendem Wasser schwieriger löst, beim Erhitzen auf Platinblech zu einer bräun-

lichrothen Flüssigkeit schmilzt, mit Verpuffung verbrennt und viel Kohle hinterläfst. — Bei Behandlung der Verbindung mit Bleioxydhydrat wird der Schwefelgehalt entzogen; das entstehende neue Product löst sich leicht in Weingeist. Aus der heifsen weingeistigen Auflösung krystallisirt feinkörnig ein weifser seidenglänzender Körper; aus der rückständigen Lösung scheidet Wasser eine geringe Quantität einer weichen salbenartigen, mit den körnigen Krystallen noch vermischten Substanz aus, die in Weingeist viel löslicher ist als die körnigen Krystalle.

Setzt man zu einer Lösung von 1 Theil Anilin in etwa 4 Theilen 90procentigen Weingeists eine dem Anilin fast äquivalente Menge ätherischen Senföls, so tritt bald bedeutende Erwärmung ein, der Geruch des Oels wird kaum bemerkbar, und beim Abkühlen bildet sich eine Masse feiner blätteriger Krystalle. Bei Anwendung einer weniger concentrirten Anilinlösung werden die Krystalle, vier- und sechsseitige Tafeln, bis 4 Millimeter lang und ½ Millim. dick. Sie sind geschmack-, geruch- und farblos, durchsichtig, unlöslich in Wasser, leichtlöslich selbst in kaltem Weingeist und in Aether; sie schmelzen bei 95° zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen strahlig krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen bis zum Kochen der geschmolzenen Masse entwickelt sich ein lauchartiger Geruch und die Flüssigkeit bleibt beim Abkühlen lange zähe, ohne zu erstarren; bei der Destillation derselben erhält man eine ölige Flüssigkeit von demselben knoblauchartigen Geruch, die nicht zum Erstarren zu bringen ist. — Die krystallisirte Verbindung ist $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_{12}H_7N + C_8H_5NS_2$.

	berechnet		gefunden	
C_{20}	120	62,50	62,80	62,83
H_{12}	12	6,25	6,50	6,42
N_2	28	14,58	—	—
S_2	32	16,67	16,02	16,30
	192	100,00		

Auch diese Verbindung scheint sich mit Säuren nicht zu vereinigen. Sie löst sich in concentrirter wässeriger Salzsäure leicht beim Erhitzen auf, aber durch Wasser wird sie aus dieser Lösung unverändert abgeschieden. Aus weingeistiger, salz- oder schwefelsäurehaltiger Lösung krystallisirt sie unverändert. Durch kalte Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wird sie nicht angegriffen; bei vorsichtigem Erhitzen löst sie sich darin, wobei nach kurzer Zeit heftige Einwirkung unter Entwicklung rother Dämpfe erfolgt; die Flüssigkeit wird gelb und Wasser scheidet aus ihr eine gelbe harzige Substanz aus. — Bei Behandlung der Verbindung mit Bleioxydhydrat wird der Schwefelgehalt entzogen; es bildet sich eine in Weingeist leicht lösliche Verbindung, welche aus der vom Schwefelblei getrennten weingeistigen Flüssigkeit nach Zusatz von Wasser, bis bemerkbare Trübung selbst beim Kochen bleibt, beim Erkalten in langen seidenglänzenden Nadeln auskrystallisirt, die sich auch in kochendem Wasser etwas lösen und beim Erkalten desselben wieder ausscheiden. Aus der von den nadelförmigen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit schlägt Wasser eine kleine Menge eines harzigen, zähen, in Weingeist leicht löslichen, in Wasser fast unlöslichen, nicht krystallisirbaren Körpers nieder.

Zinin will später die Verbindungen des Senföls mit verschiedenen organischen Basen genauer beschreiben; er bemerkt jetzt noch, dafs mit Harnstoffen und mit natürlichen nicht flüchtigen organischen Basen, wie Chinin, Cinchonin, Morphin und Narcotin, sich keine Verbindungen mit dem Senföl, durch Zusammengiefsen alkoholischer Lösungen und Erwärmen, erhalten liefsen. Schwefelkohlenstoff scheint ebenfalls auf diese Basen nicht einzuwirken.

Ueber die Verbindungen des Terpentinöls mit Chlorwasserstoff.

Das Terpentinöl und das isomere Citronenöl gehen bekanntlich Verbindungen mit Chlorwasserstoff ein; von dem ersteren Oel war bisher die Verbindung $C_{20}H_{16}$, HCl, von dem letzteren die Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl bekannt. Berthelot *) hat gefunden, dafs auch das Terpentinöl eine Verbindung von der letzteren Zusammensetzung bilden kann. Dieselbe bildet sich reichlich, wenn man während eines Monats eine Schichte Terpentinöl mit der stärksten wässerigen Salzsäure in Berührung läfst. Man erhält sie auch durch Auflösen des Terpentinöls in Alkohol, Aether oder Essigsäure und Sättigen der Lösung mit salzsaurem Gas. Es entsteht eine flüssige Verbindung, die an der Luft in Zeit von einigen Stunden zu Krystallen wird. Die Krystalle zeigen alle Eigenschaften der mit Citronenöl bereiteten Chlorwasserstoffverbindung, und auch die Zusammensetzung derselben, $C_{20}H_{16}$, 2 HCl.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	57,4	55,8
Wasserstoff	8,6	9,0
Chlor	34,0	33,3
	100,0	98,1

Die flüssige Substanz, welche sich bei dem Sättigen der Lösung von Terpentinöl in Alkohol oder Essigsäure mit salzsaurem Gase bildet, betrachtet Berthelot als eine bestimmte chemische Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl + 2 ($C_{20}H_{16}$, HCl). Bei verschiedenen Darstellungen dieser flüssigen Substanz fand er darin 24,3 bis 25,7 pC. Chlor; nach der angegebenen Formel berechnen sich 25,5 pC.

*) Compt. rend. XXXV, 736.

Berthelot ist der Ansicht, das Terpentinöl verbinde sich überhaupt mit einer um so gröfseren Quantität Chlorwasserstoff, je mehr die Einwirkung des letzteren durch Anwendung von Lösungsmitteln verlangsamt wird.

Ueber das Corianderöl.

Bei Destillation der zerstofsenen Früchte von Coriandrum sativum mit Wasser geht mit dem letzteren ein auf demselben aufschwimmendes Oel über, welches von Kawalier *) untersucht wurde. Dieses Oel war bei Einer Darstellung blafsgelblich, stark nach Coriander riechend und schmeckend, von 0,871 spec. Gew. bei 14° und 150° Siedepunkt. Das über Chlorcalcium getrocknete und dann rectificirte Oel (I u. II) und das bei Erhitzen des Oels, so dafs es nicht zum Sieden kam, in einer Kohlensäureatmosphäre Abdunstende (III) zeigte die Zusammensetzung $C_{10}H_9O$.

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	77,92	77,62	78,01	77,73
Wasserstoff	11,69	11,64	11,69	11,63
Sauerstoff	10,39	10,74	10,30	10,64
	100,00	100,00	100,00	100,00

Kawalier betrachtet die Formel $C_{10}H_9O$ (welche auch die Zusammensetzung des Borneocamphers ausdrückt) als $C_{10}H_8 + HO$, das Hydrat eines dem Terpentinöl isomeren Oels. Eine Substanz von der letzteren Zusammensetzung wurde durch wiederholte Destillation des Corianderöls mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten, wo ein gelblich gefärbtes, widerlich riechendes Destillat überging, in welchem 88,28 pC. Kohlenstoff und 11,78 pC. Wasserstoff gefunden wurden,

*) Berichte der Wiener Academie, IX, 313.

während sich nach der Formel $C_{10}H_8$ 88,23 pC. Kohlenstoff und 11,77 pC. Wasserstoff berechnen.

Bei dem Einleiten von salzsaurem Gas in mit Eis abgekühltes Corianderöl wurde keine krystallisirte Verbindung erhalten. Das Einwirkungsproduct, mit sodahaltigem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, ergab die folgende Zusammensetzung, die Kawalier durch die Formel $C_{40}H_{33}Cl_2O = (C_{20}H_{16}, HO + HCl) + (C_{20}C_{16}, HCl)$ ausdrückt:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	67,81	67,51
Wasserstoff	9,89	10,50 9,52
Chlor	20,04	20,40
Sauerstoff	2,26	—
	100,00	

Eine andere Quantität zerstofsenen Coriander gab mit Wasser destillirt ein dem oben beschriebenen ähnliches Oel. Als dieses mit Chlorcalcium entwässert und nicht bis zum Sieden erhitzt wurde, zeigte das Abgedunstete die Zusammensetzung $C_{30}H_{66}O_2$ (I zuerst Abgedunstetes; II zuletzt, bei 230°, Abgedunstetes):

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	85,41	85,67	85,47
Wasserstoff	11,74	11,58	11,59
Sauerstoff	2,85	2,75	2,94
	100,00	100,00	100,00.

Die Formel $C_{30}H_{66}O_2$ denkt sich Kawalier zerlegbar zu $4\ (C_{20}H_{16}) + 2\ HO$ oder $2\ (C_{20}H_{16}) + 2\ (C_{20}H_{16}, HO)$.

Ueber das flüchtige Oel des Ingwer.

Papousek*) hat das flüchtige Oel untersucht, welches bei der Destillation des Ingwers mit Wasser übergeht. Es

*) Berichte der Wiener Academie IX, 315.

war gelb, roch intensiv nach Ingwer, schmeckte brennend und gewürzhaft; der Siedepunkt war bei 246°, des spec. Gew. 0,893. Von der mit Chlorcalcium entwässerten und auf 150° erhitzten Substanz dunstete ein farbloses Oel ab, dessen Zusammensetzung Papousek durch die Formel $C_{30}H_{69}O_5 = C_{30}H_{64} + 5\,HO$ ausdrückt, wonach er es als ein Gemenge von Hydraten eines mit dem Terpentinöl isomeren Oels betrachtet.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	81,49	81,03
Wasserstoff	11,72	11,58
Sauerstoff	6,79	7,39
	100,00	100,00.

Bei stärkerem Erhitzen zeigte sich dunklere Färbung des Oels und Wasserbildung. Bei wiederholter Destillation des rohen Oels mit wasserfreier Phosphorsäure wurde ein gelblich gefärbtes Destillat von der Zusammensetzung $C_{10}H_8$ erhalten.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	88,24	87,99
Wasserstoff	11,76	11,88
	100,00	99,87.

Beim Einleiten von salzsaurem Gas in rohes Ingweröl färbte sich dieses auch bei guter Abkühlung braun. Das so erhaltene braune Oel zeigte nach dem Waschen mit Wasser, Destilliren mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium eine von Papousek durch die Formel $C_{30}H_{67}Cl_3$ ausgedrückte Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	73,45	73,39
Wasserstoff	10,25	10,36
Chlor	16,30	—
	100,00	

welche sich Papousek als $3(C_{20}H_{16}, ClH) + C_{20}H_{16}$ vorstellt.

Untersuchung von Calluna vulgaris (Erica vulgaris).

Rochleder*) hat diese Pflanze untersucht. Die ganzen Pflanzen, mit Ausnahme der Wurzel, wurden zerschnitten mit Weingeist ausgekocht, von dem dunkelgrünen Extract der Weingeist im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gemischt und filtrirt. Auf dem Filter blieb eine grüne Masse von Wachs, Fett und Chlorophyll; das gelbe Filtrat enthielt hauptsächlich eine eisengrünende Gerbsäure, *Callutannsäure*. Das gelbe Filtrat gab mit einfach-essigsaurem Bleioxyd einen schmutziggelben Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und dann mit sehr verdünnter Essigsäure übergossen wurde, wo er sich theilweise mit gelber Farbe löste, während ein anderer Theil mit grünlichbrauner bis gelblicher Farbe ungelöst blieb. Die Lösung wurde abfiltrirt und siedend mit einem geringen Ueberschufs von basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt; es bildete sich ein voluminöser Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleioxyds, der an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° sein Aussehen veränderte. Den Producten zweier solcher Darstellungen von Bleisalzen giebt Rochleder die Formeln

I. $C_{28}H_{13}O_{17}$, 5 PbO = 2 ($C_{14}H_6O_8$, 2 PbO) + PbO, HO

II. $C_{42}H_{20}O_{26}$, 8 PbO = 3 ($C_{14}H_6O_8$, 2 PbO) + 2 (PbO, HO).

	I.		II.		
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	19,18	19,01	18,34	18,22	—
Wasserstoff	1,48	1,68	1,45	1,55	—
Sauerstoff	15,54	15,37	15,15	15,06	—
Bleioxyd	63,80	63,94	65,06	65,17	65,08
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

*) Berichte der Wiener Academie IX, 286.

Die Zusammensetzung der wasserfreien Callutannsäure drückt Rochleder hiernach durch die Formel $C_{14}H_6O_8$ aus. Wird ein solches Bleisalz in Wasser zertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heifs filtrirt, so erhält man eine goldgelbe Lösung von Callutannsäure; wird durch diese in einer Retorte in einem Chlorcalciumbade ein Strom von Kohlensäuregas hindurchgeleitet, so bleibt das Hydrat der Callutannsäure, das zerrieben eine bernsteingelbe Substanz ist, im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet $C_{14}H_7O_9 = C_{14}H_6O_8 + HO$ (gefunden 51,69 pC. Kohlenstoff und 4,58 pC. Wasserstoff, berechnet 51,53 pC. Kohlenstoff und 4,30 pC. Wasserstoff).

Eine warme wässerige Lösung von Callutannsäure giebt mit Zinnchlorid einen schön eigelben, im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, für den, bei 100° getrocknet, Rochleder die Formel $C_{28}H_{16}O_{20}$, $7\,SnO_2 = 2\,C_{14}H_6O_8$, $3\,SnO_2 + 4\,(SnO_2, HO)$ aufstellt:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	19,33	19,20
Wasserstoff	1,84	2,37
Sauerstoff	18,42	18,40
Zinnoxyd	60,41	60,03
	100,00	100,00.

Die Salze der Callutannsäure mit Alkalien und alkalischen Erden oxydiren sich rasch; das Silbersalz wird bald reducirt.

In wässeriger Lösung wird die Callutannsäure durch Mineralsäuren, namentlich unter Mitwirkung der Wärme, verändert; sie verliert Wasser oder die Elemente desselben, und wird zu einem amorphen, gelben oder rothgelben, in heifsem Wasser löslichen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Farbstoff, dem *Calluxanthin*, das sich beim Erkalten der Lösung, in der es sich bildete, in gelben Flocken ausscheidet. Es hat die Zusammensetzung $C_{14}H_5O_7$ (gefunden 58,07 pC. Kohlen-

stoff und 3,77 pC. Wasserstoff, berechnet 57,93 pC. Kohlenstoff und 3,45 pC. Wasserstoff); es löst sich in Alkohol; die Lösung in Alkalien zieht rasch Sauerstoff an, und auf Zusatz von Säuren fällt dann aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit ein Oxydationsproduct in rothbraunen Flocken nieder.

Die Callutannsäure ist im unveränderten Zustand ein Farbstoff, welcher schöne gelbe Farben hervorbringen kann.

Werden die Blätter und Zweige von Calluna vulgaris mit Wasser statt mit Weingeist ausgekocht, so ist das braune Decoct dick und schleimig durch eine Pectinsubstanz; während des Kochens verflüchtigen sich Spuren eines ätherischen Oels.

In der Pflanze kommt noch eine Säure vor, welche Rochleder nicht rein erhalten konnte, aber für Citronsäure hält. In dem Decoct ist ferner eine geringe Menge *Ericolin* (vergl. S. 366 u. 368) enthalten.

Untersuchung der Blätter von Arctostaphylos uva ursi.

Kawalier*) hat sich mit der Untersuchung dieser Blätter beschäftigt. Die von ihm erhaltenen Resultate sind schon Gegenstand einer früheren vorläufigen Mittheilung in diesen Annalen**) gewesen; wir tragen hier das Genauere und die analytischen Data nach.

Die Blätter geben beim Kochen mit Wasser ein braungelbes Decoct, das mit einfach-essigsaurem Bleioxyd einen grünlich-blafsgelben Niederschlag giebt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit ist blafs-weingelb und enthält etwas Zucker, Arbutin, Ericolin und eine harzartige Substanz.

Der mit essigsaurem Bleioxyd hervorgebrachte Niederschlag wird gewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit

*) Berichte der Wiener Academie IX, 290.

**) Diese Annalen LXXXII, 241.

in einem Strom von Kohlensäure zu schwacher Syrupconsistenz abgedampft; es setzen sich daraus allmälig bräunlich-gefärbte Krystalle von *Gallussäure* ab, die durch Umkrystallisiren mit Anwendung von Thierkohle rein erhalten werden können.

Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Retorte abdestillirt, wobei sich noch etwas Bleisalz abscheidet; durch die davon getrennte Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff geleitet. Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat enthält Zucker, welcher es fähig macht, durch Zusatz von Hefe zum Gähren gebracht zu werden, wodurch übrigens das in der Flüssigkeit enthaltene Arbutin nicht zersetzt wird. Wird das Filtrat — mag es in Gährung versetzt gewesen sein oder nicht — zur Syrupdicke verdunstet, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen sternförmig gruppirte Krystalle von Arbutin daraus aus, und zuletzt erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das *Arbutin* wird durch Auspressen und Behandeln der Lösung in siedendem Wasser mit Thierkohle rein erhalten, in farblosen, bitterschmeckenden, zu Büscheln vereinigten, langen nadelförmigen Krystallen. Diese lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether; die Lösungen reagiren neutral, fällen nicht Eisenoxydsalze, basisch-essigsaures oder einfach-essigsaures Bleioxyd. Die Krystalle schmelzen bei höherer Temperatur zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrt. Nach Kawalier verlieren die lufttrockenen Krystalle $C_{32}H_{24}O_{21}$ bei 100° 2 Aeq. Wasser, ohne undurchsichtig zu werden, und werden zu $C_{32}H_{22}O_{19}$, welche Zusammensetzung auch noch das geschmolzene Arbutin hat.

	lufttrocken		bei 100° getrocknet o. geschmolzen				
	berechn.	gefund.	berechn.	gefunden			
Kohlenstoff	50,00	49,93	52,46	52,42	52,57	52,44	52,42
Wasserstoff	6,25	6,32	6,01	—	—	6,16	6,06
Sauerstoff	43,75	43,75	41,53	—	—	41,40	41,52
	100,00	100,00	100,00			100,00	100,00.

In Wasser gelöstes Arbutin färbte sich bei mehrtägiger Berührung mit Emulsin (aus süfsen Mandeln dargestellt) an einem warmen Orte röthlich, und hinterliefs dann beim Verdunsten im Wasserbad einen bräunlich gefärbten Rückstand. Bei der Behandlung des letzteren mit Aether blieb ein Theil ungelöst, aus dessen Lösung in Wasser Traubenzucker dargestellt werden konnte, der durch die Eigenschaften und die Resultate der Analyse als solcher erkannt wurde.

Die von dem Traubenzucker getrennte ätherische Lösung giebt beim Verdunsten braungefärbte Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, Alkohol oder Aether unter Anwendung von Thierkohle rein erhalten werden. Diese krystallinische Substanz, das *Arctuvin*, bildet 4 bis 6 Linien lange, 2 bis 3 Linien dicke vierseitige Prismen von bittersüfsem Geschmack, die bei 100° keine Veränderung erleiden, in der Hitze schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden können. Die Zusammensetzung des Arctuvins ist $C_{20}H_{10}O_7$.

	berechnet	gefunden			
Kohlenstoff	64,51	64,35	64,55	64,34	—
Wasserstoff	5,38	5,65	5,57	5,70	5,65
Sauerstoff	30,11	30,00	29,88	29,96	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	

Bei der Einwirkung von Emulsin auf Arbutin bilden sich nur Arctuvin und Traubenzucker :

$$\underset{\text{lufttrockenes Arbutin}}{C_{32}H_{24}O_{21}} = \underset{\text{Arctuvin}}{C_{20}H_{10}O_7} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_{12}H_{14}O_{14}}$$

$$\underset{\text{bei 100° getr. Arbutin}}{C_{32}H_{22}O_{19}} = \underset{\text{Arctuvin}}{C_{20}H_{10}O_7} + \underset{\text{bei 100° getr. Traubenzucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Die wässerige Lösung des Arctuvin giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd und etwas Ammoniak einen weifsen, bald sich braungrau färbenden Niederschlag. Bei tropfenweisem Zusatz von Eisenchloridlösung zu einer wässerigen Arctuvinlösung zeigt sich blaue, alsbald in grün und dann in

bräunlich-gelb übergehende Färbung. Kawalier glaubt, das Arctuvin bilde auf Zusatz eines Eisenoxydsalzes zuerst eine blaue Verbindung, wie das Saligenin, die aber verschwinde, weil das Eisenoxydsalz das Arctuvin oxydire.

Arctuvin wird durch eine kalte wässerige Lösung von zweifach-chromsaurem Kali sogleich oxydirt; es bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich beim Kochen mit überschüssiger Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit dunkelbraunrother Farbe löst, aus welcher Lösung sich beim Erkalten nur sehr wenig abscheidet. Wird die filtrirte Lösung mit Salzsäure versetzt, so fällt eine Chromoxydverbindung in schwarzbraunen Flocken nieder, deren Zusammensetzung nicht constant ist, aber nach Kawalier zunächst der Formel $2\ (C_{20}H_{12}O_{28}) + HO + 5\ Cr_2O_3$ entspricht.

Wirkt Ammoniakgas bei Zutritt der Luft auf mit etwas Wasser befeuchtetes Arctuvin ein, so färbt sich dieses bald schwarz. Bei 100° getrocknet ist das Product, *Arctuveïn*, grau, beim Befeuchten mit Wasser wird es wieder schwarz. Seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_{10}N_2O_{20}$.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	36,14	35,88
Wasserstoff	3,01	3,03
Stickstoff	12,65	12,52
Sauerstoff	48,20	48,57
	100,00	100,00.

Die Bildung des Arctuveïns aus dem Arctuvin erklärt Kawalier nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{10}O_7 + 2\ NH_3 + 12\ O - 10\ H + NH_4O = C_{20}H_{10}N_2O_{20}.$$

Nach dem Zerfallen des Arbutins in Zucker und einen indifferenten Körper, das Arctuvin, betrachtet Kawalier das Arbutin als dem Salicin und Phlorrhizin nahe stehend. — In den Blättern der Bärentraube ist eine Substanz enthalten, die, ähnlich dem Emulsin, die Fähigkeit besitzt, das Arbutin in Zucker und Arctuvin zerfallen zu machen.

Aus der Mutterlauge des Arbutins kann durch Behandlung mit Aether alles Arbutin entfernt werden; war die Flüssigkeit nicht früher in Gährung gebracht worden, so enthält sie Zucker, ferner eine braune harzartige Materie und Ericolin. Die *harzartige Substanz* scheidet sich aus der Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure und Erwärmen aus; durch Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser und Trocknen bei 100° gereinigt ist sie ein sprödes, beinahe schwarzes Harz, welches leicht zu dunkelbraunem Pulver zerreiblich ist, beim Erhitzen schmilzt und angezündet mit rufsender Flamme verbrennt. Die Zusammensetzung drückt Kawalier aus durch die Formel $C_{80}H_{34}O_{31} = 2\ (C_{40}H_{17}O_{15}) + HO$, und er deutet darauf hin, dafs die Gruppe $C_{40}H_{17}O_{15}$ durch Oxydation einer dem Terpentinöl isomeren Substanz entstehen könne ($C_{40}H_{17}O_{15} = C_{40}H_{32} - H_{15} + O_{15}$).

In der Mutterlauge vom Arbutin ist noch eine geringe Menge von *Ericolin* (vgl. S. 366 u. 368) enthalten, welches bei dem Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure sich zersetzt und dabei ein flüchtiges Oel bildet. Auf diese Art entsteht bei der Darstellung der harzartigen Substanz ein sich verflüchtigendes Oel, das *Ericinol*. Frisch bereitet ist dieses farblos; es riecht nicht unangenehm; es zieht mit Begierde Sauerstoff an und färbt sich dadurch zuletzt dunkelbraun. Je nach der längeren Einwirkung der Luft enthält es wechselnde Mengen Sauerstoff; Kohlenstoff und Wasserstoff enthält es im Verhältnifs C_5H_4, wie das Terpentinöl. Eine analysirte Probe hatte die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_5$ (gefunden 68,15 pC. Kohlenstoff und 9,37 pC. Wasserstoff; berechnet 68,18 pC. Kohlenstoff und 9,09 Wasserstoff).

Die Blätter der Bärentraube enthalten aufser den angeführten Substanzen noch Wachs, Fett und Chlorophyll, Pflanzenfaser, und Spuren einer Gerbsäure, neben der Gallussäure.

Untersuchung der Blätter von Rhododendron ferrugineum.

R. Schwarz *) hat diese ausgeführt. Werden die Blätter mit Weingeist ausgekocht, der Alkohol aus dem Decoct im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gemengt filtrirt, so bleibt ein grünes Gemenge von Wachs, Harz, Fett und Chlorophyll auf dem Filter. Das gelbe (mit Eisenoxydsalzen sich stark grünende) Filtrat giebt mit einfach-essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag, der mit verdünnter Essigsäure unter Zurücklassung einer grünlich-gelben Masse eine goldgelbe Lösung giebt. Wird diese filtrirte Lösung siedend mit überschüssigem basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, so entsteht ein chromgelber Niederschlag von rhodotannsaurem Bleioxyd, bei 100° getrocknet $C_{42}H_{18}O_{22}, 4PbO = 3(C_{14}H_6O_7, PbO) + PbO, HO$. Die wasserfreie ***Rhodotannsäure*** betrachtet Schwarz hiernach als $C_{14}H_6O_7$. Durch Zersetzen des in Wasser zertheilten Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff, Erhitzen der Flüssigkeit mit dem Schwefelblei zum Sieden und heifs Filtriren erhält man eine sattgelbe Lösung von Rhodotannsäure; nach Abdestilliren des Wassers im Chlorcalciumbade in einem Strom von Kohlensäure bleibt eine bernsteingelbe, säuerlich-adstringirend schmeckende Masse, die gepulvert im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_{56}H_{27}O_{31} = 4\ (C_{14}H_6O_7) + 3\ HO$ ergab.

	Bleioxydsalz:		Freie Säure:		
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	28,21	28,20	55,00	54,81	55,01
Wasserstoff	2,13	2,28	4,41	4,64	—
Sauerstoff	19,70	19,57	40,59	40,55	—
Bleioxyd	49,96	49,95	100,00	100,00.	
	100,00	100,00.			

*) Berichte der Wiener Academie IX, 298.

Mit Zinnchlorid giebt die wässerige Rhodotannsäure ein schön gelbes Zinnoxydsalz, das sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen läfst und dessen Zusammensetzung Schwarz durch die Formel $C_{140}H_{97}O_{97}$, 27 SnO_2 = 10 ($C_{14}H_8O_9$, 2 SnO_2) + 7 (SnO_2, HO) ausdrückt.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	22,61	22,39
Wasserstoff	2,34	2,96
Sauerstoff	20,89	20,42
Zinnoxyd	54,16	54.23
	100,00	100,00

Beim Erwärmen mit Mineralsäuren giebt die wässerige reine Rhodotannsäure einen gelben, die unreine einen rothbraunen Niederschlag. Letzterer zeigte die Eigenschaften und Zusammensetzung des Phlobaphens. Die aus reiner Säure dargestellte, dem Calluxanthin (S. 355) ähnliche Substanz nennt Schwarz *Rhodoxanthin*, und fand für sie, im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet (bei 100° verändert sie sich), die Zusammensetzung $C_{28}H_{15}O_{17}$ = 2 $C_{14}H_7O_8$ + HO (gefunden 52,40 pC. Kohlenstoff und 4,66 pC. Wasserstoff; berechnet 52,66 pC. Kohlenstoff und 4,70 pC. Wasserstoff). Für die vollständig entwässerte Substanz hält er die Formel $C_{14}H_7O_8$ für wahrscheinlich.

Beim Destilliren der Blätter von Rhododendron ferrugineum mit Wasser geht mit dem letzteren eine geringe Menge eines unangenehm riechenden Oels über. Die Blätter enthalten so wenig davon, dafs ausgedehntere Versuche über dasselbe sich nicht anstellen liefsen. Es ist lichtgelb; über wasserfreier Phosphorsäure rectificirt wird es farblos und dem Terpentinöl ähnlich riechend. Es enthält, über Chlorcalcium getrocknet, Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältnifs C_5H_4, aber wechselnde Mengen Sauerstoff. Zwei Analysen mit verschiedenen Portionen gaben :

	berechnet ($C_{20}H_{14}O_5$)	gefunden	berechnet ($C_{22}H_{14}O_5$)	gefunden
Kohlenstoff	84,51	84,19	85,71	85,85
Wasserstoff	11,26	11,22	11,43	11,73
Sauerstoff	4,23	4,59	2,86	2,42
	100,00	100,00.	100,00	100,00.

Im wässerigen Decoct der Blätter ist noch eine Säure enthalten, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte, nach Schwarz aber wahrscheinlich Citronsäure ist; ferner unbedeutende Mengen von Ericolin und einige dunkelgefärbte Oxydationsproducte der Rhodotannsäure. — Im Destillat, welches aus den Blättern mit Wasser erhalten wird, sind aufser dem ätherischen Oel auch sehr geringe Mengen flüchtiger Säuren enthalten; der Abdampfrückstand des mit etwas kohlensaurem Natron versetzten Wassers entwickelt mit Schwefelsäure befeuchtet den Geruch nach Essigsäure oder Ameisensäure, so wie den nach Buttersäure.

Untersuchung der Blätter von Ledum palustre.

E. Willigk *) hat diese Untersuchung ausgeführt. Werden die Blätter mit Wasser in einem Destillationsapparat gekocht, so erhält man ein braunrothes Decoct, während mit den Wasserdämpfen ein flüchtiges Oel nebst kleinen Mengen flüchtiger Säuren übergeht.

Das Decoct giebt mit einfach-essigsaurem Bleioxyd erst einen in Essigsäure beinahe unlöslichen, schmutzigbraunen Niederschlag, später einen gelben, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Aus dem ersteren konnte nach Waschen mit essigsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser

*) Berichte der Wiener Academie IX, 302.

und Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoff *Citronsäure* erhalten werden, die aus der vom Schwefelblei getrennten und mit Thierkohle gereinigten Flüssigkeit nach Monate langem Stehen auskrystallisirte.

Wird das Decoct mit einfach-essigsaurem Bleioxyd so lange versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich in Essigsäure löst, die vom schon gebildeten Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt und das hier sich niederschlagende gelbe Bleisalz mit Wasser ausgewaschen und mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man *Leditannsäure* in Lösung. Bei 100° zur Trockne abgedampft und getrocknet zeigte diese die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_{18} = 2\ (C_{14}H_6O_6) + 3\ HO$.

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	55,44	55,20	55,07
Wasserstoff	4,95	5,10	5,13
Sauerstoff	39,61	39,70	39,80
	100,00	100,00	100,00.

Die getrocknete Leditannsäure ist ein geruchloses, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Pulver. Die wässerige Lösung wird durch Eisenoxydsalze dunkelgrün, auf Zusatz von Ammoniak kirschroth gefärbt. Durch Alkalien wird die wässerige Lösung dunkel gefärbt, an der Luft bald gebräunt.

Ein in der oben angegebenen Weise dargestelltes Bleisalz *A*, bei 100° getrocknet, betrachtet Willigk als $C_{140}H_{60}O_{60}$, 11 PbO = 10 $(C_{14}H_6O_6)$ + 11 PbO, ein anderes eben so dargestelltes, im leeren Raum getrocknetes Bleisalz *B* als $C_{98}H_{51}O_{51}$, 9 PbO = 7 $(C_{14}H_6O_6, PbO, HO)$ + 2 PbO, HO.

	Bleisalz *A*:		Bleisalz *B*:	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	32,22	32,26	28,66	28,54
Wasserstoff	2,30	2,49	2,49	2,68
Sauerstoff	18,42	18,25	19,89	19,84
Bleioxyd	47,06	47,00	48,96	48,94
	100,00	100,00.	100,00	100,00.

Wässerige Leditannsäure giebt mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt einen rothen bis gelbrothen Körper, mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte denselben Körper mit hellgelber Farbe.. Dieser, welchen Willigk *Ledixanthin* nennt, löst sich leicht in Alkohol und in Alkalien; seine weingeistige Lösung giebt mit weingeistigem einfach-essigsaurem Bleioxyd rothbraune Fällung. Durch Schwefelsäure gebildetes, bei 100° getrocknetes Ledixanthin ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_6O_6$ (gefunden 60,90 pC. Kohlenstoff und 4,50 pC. Wasserstoff; berechnet 60,87 pC. Kohlenstoff und 4,35 pC. Wasserstoff), und entsteht somit aus dem Leditannsäurehydrat durch Austreten von Wasser.

Bei der trockenen Destillation des Ledixanthins erhält man neben einem dunklen Oele eine farblose Flüssigkeit, die später zu perlmutterglänzenden Krystallen erstarrt. Die Krystalle, durch Pressen zwischen Fliefspapier, Umkrystallisiren und Sublimation gereinigt, gaben alle Reactionen des Brenzcatechins; ihre Menge war zu gering (aus 30 Pfund Blättern wurden 0,250 Grm. erhalten) zu genauerer Untersuchung.

Das beim Kochen der Blätter mit Wasser sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigende Oel ist blafsgelb, von starkem, nicht unangenehmem Geruch; es setzte kein Stearopten ab; es ist ziemlich löslich in Wasser. Die Zusammensetzung des über Chlorcalcium getrockneten Oels entsprach der Formel $C_{20}H_{32}O_6$ (gefunden 82,35 pC. Kohlenstoff und 10,89 pC. Wasserstoff; berechnet 82,33 pC. Kohlenstoff und 10,80 pC. Wasserstoff), welche Willigk als zu $7(C_{10}H_8) + C_{10}H_7O_5$ zerlegbar und das Oel als ein Gemenge eines mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoffs mit einem Oxydationsproduct desselben betrachtet.

Das mit dem Oel überdestillirte Wasser hinterläfst mit etwas kohlensaurem Natron versetzt und zur Trockne verdunstet einen Rückstand, der mit Schwefelsäure befeuchtet

den Geruch der Essigsäure oder Ameisensäure neben dem der Valeriansäure entwickelt.

Wird das wässerige Decoct der Blätter mit basisch-essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit vom Blei befreit und eingedampft, die concentrirte Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure vermischt destillirt, so scheidet sich eine bedeutende Menge eines harzartigen Körpers ab, während unter Kohlensäureentwicklung ein flüchtiges Oel übergeht, welches dem in den Blättern fertig gebildeten Oele sich gleich verhält. Das über Chlorcalcium getrocknete Oel entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{18}O_2$ (gefunden 79,08 pC. Kohlenstoff und 10,33 pC. Wasserstoff; berechnet 79,47 pC. Kohlenstoff und 9,93 pC. Wasserstoff). Willigk hält auch es für ein Oxydationsproduct eines mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoffs; er betrachtet das aus den Blättern von Rhododendron ferrugineum, Calluna vulgaris, Erica herbacea und Arctostaphylos uva ursi erhaltene Oel als wesentlich damit identisch, und bezeichnet es als *Ericinol*; dieses sey ein Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf das in diesen Pflanzen enthaltene geruchlose *Ericolin*.

Der harzartige Körper, der sich aus der Flüssigkeit ausschied, von welcher das Ericinol abdestillirt wurde, gab mit Wasser gewaschen und gekocht, in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt ein Harz, im leeren Raum getrocknet $C_{60}H_{84}O_{16}$ (gefunden 68,97 pC. Kohlenstoff und 6,49 pC. Wasserstoff; berechnet 68,96 pC. Kohlenstoff und 6,51 pC. Wasserstoff). Willigk betrachtet auch dieses Harz als ein Oxydationsproduct eines mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoffs.

Ueber die Blätter des Ledum palustre haben auch Rochleder und R. Schwarz*) einige Versuche angestellt. Aus

*) Berichte der Wiener Academie IX, 307.

dem weingeistigen Decoct erhielten sie nach dem bei der Callutannsäure (S. 354) und Rhodotannsäure (S. 361) angewendeten Verfahren die *Leditannsäure*, etwas feuerbeständige Bestandtheile enthaltend; die Zusammensetzung der aschenfrei berechneten, im leeren Raum getrockneten Substanz fanden sie entsprechend der Formel $C_{14}H_8O_8 = C_{14}H_6O_6 + 3\ HO$ (gefunden 50,89 pC. Kohlenstoff und 5,46 pC. Wasserstoff; berechnet 50,91 pC. Kohlenstoff und 5,45 pC. Wasserstoff). Die erwärmte wässerige Lösung gab mit Zinnchlorid einen schön gelben Niederschlag, im leeren Raum getrocknet $C_{28}H_{21}O_{21}$, $5\ SnO_2 = 2\ (C_{14}H_6O_6,\ SnO_2) + 3\ (SnO_2,\ HO)$.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	22,95	23,07
Wasserstoff	2,87	3,05
Sauerstoff	22,95	23,88
Zinnoxyd	51,23	50,00
	100,00	100,00

Auch aus der auf die letztere Art dargestellten Leditannsäure wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure das Ledixanthin als citrongelbe oder orangerothe Masse erhalten.

Als das wässerige Decoct bei einer nicht bis zum Sieden gehenden Wärme zur Honigdicke verdunstet und mit 40grädigem Weingeist vermischt wurde, schied sich ein unlöslicher Theil aus, während ein anderer Theil sich mit rothbrauner Farbe löste. Der in Weingeist unlösliche Theil zeigte sich nun in Wasser nur theilweise löslich; aus der siedenden wässerigen Lösung schieden sich auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und dann von Alkohol helle voluminöse Flocken aus, wie Rochleder glaubt, ein Gemenge von Pectin und Parapectin.

Der alkoholische Auszug des wässerigen Extracts wurde eingedampft und nach Verflüchtigung des Alkohols mit Barytlösung versetzt, in die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit

Kohlensäure geleitet, die vom kohlensauren Baryt getrennte Flüssigkeit mit einfach-essigsaurem Bleioxyd gefällt, der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ein geringer Ueberschufs von basisch-essigsaurem Bleioxyd zugesetzt, und das Filtrat mit Alkohol versetzt; es schied sich ein weifses Bleisalz aus, das unter Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt eine blafsgelbe Lösung gab, die beim Verdunsten im Chlorcalciumbade in einem Strom von Kohlensäure das *Ericolin* hinterliefs. Nach einer Analyse des bei 100° getrockneten Fricolins, auf welche indefs Rochleder und Schwarz keinen besonderen Werth legen, wäre es $C_{16}H_{18}O_{21}$ (gefunden 34,42 pC. Kohlenstoff und 5,54 pC. Wasserstoff; berechnet 34,41 pC. Kohlenstoff und 5,37 pC. Wasserstoff). Durch Säuren zerfällt es bei höherer Temperatur zu *Ericinol* und einen Körper von dem Aussehen der Huminsubstanzen.

Ueber die Pflanzen der Familie der Ericineae.

Rochleder *) hat aus den Resultaten der vorhergehenden, von ihm ausgeführten oder geleiteten Untersuchungen, folgende allgemeinere Schlufsfolgerungen über die chemische Constitution der Pflanzen aus der Familie der Ericineae gezogen.

Es sind darin Gerbsäuren von der Formel $C_{14}H_8O_n$ enthalten :

in Arctostaphylos uva ursi	die	Gallussäure	$C_{14}H_8O_{10}$
„ Calluna vulgaris	„	Callutannsäure	$C_{14}H_8O_9$
„ Rhododendron ferrugineum	„	Rhodotannsäure	$C_{14}H_8O_7$
„ Ledum palustre	„	Leditannsäure	$C_{14}H_8O_6$.

*) Berichte der Wiener Academie IX, 310.

Diese Säuren werden alle, mit Ausnahme der Gallussäure, durch Eisenoxydsalze grün gefärbt; in Verbindung mit Alkalien oxydiren sie sich rasch unter dunkler Färbung; durch Schwefelsäure oder Salzsäure werden sie unter Austreten der Elemente des Wassers zu gelbem oder rothem Farbstoff. Die drei letzten Säuren geben mit Zinnchlorid gelbe Niederschläge; ihre basischen Bleisalze sind gelb gefärbt.

Die genannten Pflanzen enthalten alle, aber in wechselnder Menge, einen indifferenten Stoff, das Ericolin, welcher mit Säuren in wässeriger Lösung erwärmt neben anderen Producten ein flüchtiges Oel liefert. Auch ist in allen diesen Pflanzen fertig gebildetes ätherisches Oel enthalten, in ungleicher Menge. In den Blättern derselben findet sich ferner eine geringe Menge Fett, Chlorophyll und viel Wachs. Citronsäure kommt vor in Ledum palustre und wahrscheinlich in geringer Menge auch in den anderen Pflanzen. Pektinsubstanzen fanden sich in Calluna vulgaris und Ledum palustre, auch in Erica herbacea, aber nicht in Rhododendron ferrugineum und Arctostaphylos.

Ueber einige Bestandtheile des Protococcus vulgaris.

A. Lamy*) hat in der als Protococcus vulgaris bezeichneten Algenart zwei eigenthümliche Substanzen gefunden, die er als *Phycinsäure* und als *Phycit* unterscheidet.

Zur Darstellung der *Phycinsäure* werden mehrere hundert Gramme der Pflanze mit Weingeist bei 50 bis 100° ausgezogen, und die dunkelgrüne Flüssigkeit im Wasserbad eingedampft. Bei angemessener Concentration scheiden sich

*) Ann. chim. phys. [3] XXXV, 129.

körnige Krystalle aus, die von einer gefärbten gallertartigen Masse umgeben sind. Durch Filtriren, Waschen des Rückstandes mit kaltem Aether und wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus Weingeist wird die Phycinsäure als eine weifse leichte Masse erhalten. 1 Kilogramm der Pflanze giebt etwa 10 Grm. reiner Phycinsäure.

Die Phycinsäure ist blendend weifs, etwas fettig anzufühlen, vollkommen unlöslich in Wasser. Sie ist löslich in Weingeist; 15 Theile siedenden absoluten Alkohols lösen 1 Theil der Säure, bei dem Abkühlen gesteht die Lösung zu einer undeutlich krystallinischen Masse; bei Anwendung von mehr Alkohol scheiden sich bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels nadelförmige, sternförmig gruppirte, weifse, undurchsichtige, 2 bis 3 Millimeter lange Krystalle ab. Die Säure ist auch löslich in Aether, Aceton, flüchtigen und fetten Oelen. Sie ist geschmack- und geruchlos, verändert sich im reinen Zustand nicht an der Luft. Ihr spec. Gewicht (nach dem Schmelzen) ist = 0,896. Sie schmilzt bei etwa 136° unter schwacher bräunlicher Färbung, und gesteht, wenn allzustarke Erhitzung vermieden wurde, bei dem Erkalten zu einer weifsen, seideartigen, krystallinischen Masse. Bei 250° beginnt sie unter allmäliger Zersetzung zu sieden; der Siedepunkt steigt dabei fortwährend. Sie brennt mit weifser, wenig rufsender Flamme.

In weingeistiger Lösung wirkt sie auf die Pflanzenfarben nicht ein. Mit Kali und Natron bildet sie in Wasser lösliche Salze, welche neutral reagiren und aus der wässerigen oder weingeistigen Lösung in feinen Nadeln krystallisiren; ihre Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Selbst schwache Säuren, jedoch mit Ausnahme der Kohlensäure, scheiden aus den phycinsauren Salzen die Säure ab. Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung eines der vorhergehenden Salze dargestellt, ist weifs, schwärzt sich aber schnell am Licht. In

Schwefelsäure löst sich die Phycinsäure unter schwacher Färbung; durch Wasser wird sie aus der Lösung wieder abgeschieden. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt auf die Phycinsäure schon unter 100° langsam ein; nach einigen Stunden Einwirkung bei 100° findet sich über der Flüssigkeit ein leichtes, wenig flüchtiges, an der Luft sich nicht veränderndes, beifsend und unangenehm schmeckendes Oel, in welchem ein krystallinischer saurer Körper enthalten ist.

Bei der Destillation in verschlossenen Gefäfsen zersetzt sich die Phycinsäure, und giebt zuerst ein farbloses Oel, dann andere gleichfalls ölartige und flüssige Producte von eigenthümlichem Geruch, die beim Erkalten nicht erstarren, in Wasser unlöslich, in Weingeist leicht löslich sind.

Die Zusammensetzung der Phycinsäure wurde gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
Kohlenstoff	70,77	69,86	69,79	70,90	69,76	—	70,22
Wasserstoff	11,72	11,82	12,03	11,66	11,90	11,46	11,76
Stickstoff	3,78	3,67	—	—	—	—	3,72
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	14,30
							100,00.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich die Phycinsäure ausgeschieden hat, bildet nach weiterem Eindampfen und Verflüchtigen von Weingeist zwei Schichten: eine obere, welche die unreine färbende Substanz enthält, und eine untere wenig gefärbte, die sehr deutlich süfs schmeckt. Letztere giebt bei langsamem Verdunsten prismatische, in einer Art von schwärzlich-grüner Melasse steckender Krystalle, die durch Auspressen zwischen Leinwand, Waschen mit sehr wenig kaltem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden können. Diese Krystalle, welche Lamy als eine eigenthümliche Zuckerart betrachtet und *Phycit* nennt, können auch in der Art erhalten werden, dafs man den Protococcus während einiger Stunden mit reinem Wasser kocht, die filtrirte und entfärbte Flüssigkeit bis zu Syrupdicke eindampft,

die gummiartigen Bestandtheile mittelst 95grädigen Weingeists oder basisch-essigsauren Bleioxyds ausfällt, und aus der Flüssigkeit durch langsames Verdunsten die Krystalle sich ausscheiden läfst. Der Phycit krystallisirt in rectangulären, an den Ecken abgestumpften Prismen, die farblos und durchsichtig und bis zu 1 Centimeter lang oder dick seyn können; ihr specifisches Gewicht ist = 1,59. Der Phycit ist leicht löslich in Wasser, selbst in kaltem; wenig löslich in absolutem Alkohol. Er schmeckt erfrischend und süfs, doch weniger süfs als der Rohrzucker. Er schmilzt bei etwa 112° ohne Wasserverlust zu einer farblosen Flüssigkeit; bei 160° beginnt er ohne merkliche Zersetzung zu sieden, unter Verbreitung eines eigenthümlichen, an langsam verbrennendes Mehl erinnernden Geruchs. Bei höherer Temperatur wird der Phycit zersetzt, ohne jedoch dabei aufzuschäumen. Auf glühenden Kohlen verbreitet er den Geruch nach verbranntem Zucker. Er wirkt nicht auf das polarisirte Licht, ist auch nicht gährungsfähig. Die Basen zersetzen ihn selbst bei dem Sieden damit nur langsam, und bilden mit ihm keine Verbindungen. In Schwefelsäure löst er sich schon in der Kälte auf; in der Lösung ist nach Zusatz von Baryt ein krystallisirbares Barytsalz enthalten. Salpetersäure wirkt auf ihn heftig ein; vorzugsweise wird dabei Oxalsäure gebildet.

Der Phycit ist stickstofffrei; er ergab die Zusammensetzung:

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	39,14	39,32	38,85	39,33
Wasserstoff	8,51	7,96	8,23	8,21
Sauerstoff	52,35	52,72	52,92	52,46
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Berechnung bezieht sich auf die von Lamy für den Phycit aufgestellte Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$.

c. Analytische Beiträge.

Ueber die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle.

H. Rose *) hat bezüglich dieser, bei Analysen von Körpern, die beide Alkalien enthalten, häufig nöthigen Umwandlung gefunden, dafs man sie durch Mengen der schwefelsauren Alkalien mit Chlorammonium und Glühen bewirken kann. Man behandelt die schwefelsauren Salze so lange von Neuem mit Chlorammonium, bis nach erneutem Glühen kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Bei dem ersten Glühen des schwefelsauren Kalis oder Natrons mit Chlorammonium bildet sich eine leicht schmelzbare Masse aus schwefelsaurem Salz und Chlormetall, und es ist zweckmäfsig, bei dem zweiten Glühen die Einwirkung des Chlorammoniums durch Befeuchten der Masse mit einigen Tropfen Wasser zu unterstützen; bei den späteren Glühungen, wenn bereits ein schwerer schmelzbares Gemenge von schwefelsaurem Salz und Chlormetall entstanden ist, braucht man nicht mehr zu befeuchten, da die Masse sich nun sehr gut mit Chlorammonium mengen läfst. Das Glühen wird in einem Porcellantiegel vorgenommen. — Bei Anwesenheit von schwefelsaurem Lithion läfst sich die Umwandlung nicht vollständig bewirken, da dieses Salz durch die Behandlung mit Chlorammonium nur in sehr geringem Grade zersetzt wird.

*) Pogg. Ann. LXXXV, 443.

Quantitative Scheidung des Eisenoxyds von dem Eisenoxydul.

Th. Scheerer *) benutzt für diese Scheidung die Thatsache, dafs aus einer schwefelsauren Lösung von Eisenoxyd und Eisenoxydul durch *wasserfreie neutrale kohlensaure Magnesia* in der Siedhitze alles Eisenoxyd gefällt wird, während das Eisenoxydul vollständig gelöst bleibt. Als eine solche kohlensaure Magnesia empfiehlt er rein weifse, harte Stücke von Magnesit von Frankenstein in Schlesien; weder kohlensaurer Kalk, noch caustische Magnesia, Magnesia alba oder irgend ein wasserhaltiges Magnesia-Carbonat vermag den Magnesit in dieser Beziehung zu ersetzen. In einem besonderen Apparat, welcher die andauernde Herstellung einer reinen Kohlensäure-Atmosphäre möglich macht, löst Scheerer die Substanz, welche Eisenoxyd und Eisenoxydul enthält, in ausgekochter concentrirter Schwefelsäure unter Erhitzen bis zum Kochen der letzteren, verdünnt nach der Lösung des Eisengehalts und nach Abkühlen der Auflösung (während fortwährend Kohlensäure durch den Apparat strömt) dieselbe zuerst durch Eintragen von luftfreien Eisstücken, oder setzt auch sogleich eine concentrirte Solution von kohlensaurem Ammoniak hinzu, fügt dann, wenn kein grofser Ueberschufs von freier Säure mehr vorhanden ist, feingeriebenen Magnesit zu, und erhitzt abermals zum Kochen, wo nach 10 bis 15 Minuten Kochen sämmtliches Eisenoxyd gefällt ist. Er läfst abkühlen und verdünnt, während der Kohlensäurestrom fortwährend andauert, die Flüssigkeit mit Wasser, welches mit etwas neutralem schwefelsaurem Ammoniak versetzt und darauf ausgekocht wurde, läfst dann nach eingetretener Klärung durch den Druck der Kohlensäure die über dem

*) Pogg. Ann. LXXXVI, 91.

Niederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Heberrohr ausfliefsen, füllt noch mehrmals mit luftfreiem Wasser nach und trennt diese Waschwasser auf dieselbe Weise vom Niederschlag. In diesem ist das als Eisenoxyd, in der abgelassenen Flüssigkeit das als Eisenoxydul in der Verbindung vorhanden gewesene Eisen enthalten.

Ueber die qualitative Trennung von Arsen, Zinn und Antimon.

G. F. Ansell *) hat unter A. W. Hofmann's Leitung Versuche hierüber angestellt, und empfiehlt folgendes Verfahren. Der in der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachte Niederschlag wird wie gewöhnlich mit Schwefelammonium erwärmt, und die Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure wieder gefällt. Der Niederschlag, welcher Zweifach-Schwefelzinn, Fünffach-Schwefelarsen und Fünffach-Schwefelantimon enthält, wird in Salpetersalzsäure wieder gelöst und die Lösung in einen Wasserstoffentwicklungsapparat gebracht. Das entweichende Gas läfst man durch eine verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd streichen, welche Salzsäure und Schwefelwasserstoff absorbirt, und leitet das nun aus Antimonwasserstoff, Arsenwasserstoff und freiem Wasserstoff bestehende Gas in ein mit reiner concentrirter Salpetersäure halb angefülltes Proberöhrchen. Es ist gut, aber nicht nothwendig, die Salpetersäure erhitzt anzuwenden. Bei langsamer Gasentwicklung werden diese Wasserstoffverbindungen von Arsen und Antimon vollständig

*) Chem. Soc. Quarterly Journal V, 210.

zersetzt. Bei Anwesenheit von Antimon wird die Salpetersäure bald getrübt. Die salpetersaure Lösung von Arsensäure und Antimonsäure wird, wenn das Durchleiten des Gases etwa eine Viertelstunde lang fortgesetzt worden war, abgedampft und zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure auf dem Sandbad erhitzt. Der Rückstand, welcher Antimonsäure, Arsensäure und arsenige Säure enthält, wird mit warmem Wasser ausgezogen, welches die beiden letzteren Säuren aufnimmt; die Lösung giebt, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und mit tropfenweise zugesetztem Ammoniak neutralisirt, einen Niederschlag von wechselnder Farbe, je nachdem mehr oder weniger Arsensäure bei dem Erhitzen zu arseniger Säure geworden war. Die Antimonsäure bleibt bei dem Behandeln des Rückstandes mit Wasser ungelöst zurück. Auf diese Art liefsen sich Arsen und Antimon in Mischungen, die 1 Theil Arsen auf 99 Theile Antimon und umgekehrt enthielten, leicht nachweisen. — In dem Wasserstoffentwicklungsapparat bleibt das Zinn zurück, als Chlorür oder als fein zertheiltes Metall. Bei Anwesenheit von viel Zinn entsteht auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu der filtrirten Flüssigkeit ein weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür. Zeigt sich diese Reaction nicht, so wird der dem Zink anhängende metallische Niederschlag (Zinn mit etwas Antimon und Arsen) davon getrennt, in Salzsäure gelöst, und die Lösung mit Quecksilberchlorid geprüft.

A. W. Hofmann bemerkt, dafs Apsell's Verfahren, welches hauptsächlich auf die Erkennung kleiner Mengen von Antimon gerichtet ist, zweckmäfsig mit einem anderen Versuche auf Arsen sich vereinigen lasse. Unglaublich kleine Mengen des letzteren Körpers lassen sich, selbst bei Anwesenheit von viel Antimon, leicht und unfehlbar so nachweisen, dafs man die Mischung von Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd

leitet, wo alles Antimon als Antimonsilber sich niederschlägt, während jede Spur Arsen als arsenige Säure in Lösung bleibt und darin nachgewiesen werden kann. Die Ausscheidung des Antimons aus dem aus Silber und Antimonsilber bestehenden Niederschlag ist schwierig, und Hofmann zieht Ansell's Verfahren für die Entdeckung kleiner Mengen Antimon vor.

Ueber ein neues Verfahren, das Arsen von organischen Substanzen abzuscheiden.

Schneider *) empfiehlt zur Isolirung des Arsens, wenn es mit grofsen Mengen organischer Substanz gemengt ist, die Benutzung der Eigenschaft der arsenigen Säure, mit Chlormetallen und Schwefelsäure Chlorarsen zu bilden, das sich mit den Dämpfen von Salzsäure schon unter 100° verflüchtigt und also durch Destillation von den organischen Substanzen getrennt werden kann. Die Gegenwart organischer Substanzen hindert die Bildung von Chlorarsen nicht. Zum Gelingen der Abscheidung ist nur nothwendig, dafs das Arsen oxydirt oder als Chlorid in der zu untersuchenden Masse vorhanden ist, und dafs eine andere oxydirende Substanz nicht vorhanden ist; so destillirt bei Gegenwart von viel Salpetersäure kein Chlorarsen über **).

Die auf Gehalt an arseniger Säure zu untersuchende Substanz wird zerkleinert in eine tubulirte Retorte gebracht,

*) Pogg. Ann. LXXXV, 433.

**) Das Gelingen wird wesentlich gesichert durch einen grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure. Oelartiges Chlorarsen löst sich in Wasser und destillirt nicht über; setzt man dieser Lösung Schwefelsäure zu, so scheidet sich sogleich Chlorarsen in ölartigen Tropfen aus, und destillirt als solches über. D. R.

und geschmolzenes Chlornatrium und so viel Wasser zugesetzt, dafs das Gemenge damit bedeckt ist. Die Retorte mündet in einen leeren kleinen tubulirten Ballon, der durch eine zweischenklige Glasröhre mit einem etwas Wasser enthaltenden und kalt gehaltenen Glaskölbchen communicirt. Durch eine in den Tubulus der Retorte eingepafste Welter'sche Trichterröhre wird Schwefelsäure in kleinen Portionen zugesetzt und sehr langsam erwärmt; gewöhnlich steigt zuerst ein weifser dichter Nebel auf, der in dem Retortenhals zu öligen Tropfen zusammenfliefst und sich in dem Ballon zu einer schweren Flüssigkeit verdichtet, während zugleich Salzsäure überdestillirt. Sehr fettreiche Substanzen geben hierbei zuweilen einen flüchtigen Körper, der sich in dem Glaskölbchen zu weifsen Schüppchen verdichtet. Das Kochen wird fortgesetzt, so lange eine Probe des Destillats mit Schwefelwasserstoff gelbe Färbung hervorbringt. Vortheilhafter sey es, überschüssiges Chlornatrium, als überschüssige Schwefelsäure in der Retorte zu haben, weil im ersteren Falle die Bildung von schwefliger Säure vermieden werde, welche die unmittelbare Prüfung des Destillats im Marsh'schen Apparat hindert; aus demselben Grunde sey der Zusatz von so viel Wasser, dafs ein dünnflüssiger Brei entsteht, anzurathen. Geschmolzenes Chlornatrium hat vor gewöhnlichem Kochsalz den Vorzug einer constanteren Gasentwicklung. Bei einer genügenden Menge Wasser findet nur mäfsiges Aufschäumen statt, und geht die Destillation ohne erhebliches Aufstofsen vor sich. In dem Rückstand in der Retorte läfst sich nach vollständiger Zerstörung der organischen Substanz mittelst des Marsh'schen Apparats kein Arsen nachweisen. Wird das Destillat mittelst Salpetersäure oder besser mittelst chlorsauren Kalis vorsichtig oxydirt, so kann man das darin enthaltene Arsen als arsensaures Magnesia-Ammoniak fällen und quantitativ bestimmen. Bei Abwesenheit von organischer Substanz im

Destillat kann man auch durch Anwendung von Natriumgoldchlorid aus der Menge des gefällten Goldes die Menge der arsenigen Säure ermitteln. — Die Ausmittlung des Arsens nach diesem Verfahren nimmt nicht mehr als anderthalb bis zwei Stunden in Anspruch.

Ueber die Auffindung und Erkennung organischer Basen in Vergiftungsfällen.

Stas *) giebt am Schlusse der Darlegung seiner Untersuchungen, wie er als Experte in dem bekannten Processe Bocarmé das angewendete Gift, Nicotin, aus den Organen des Vergifteten und aus Stücken eines Fufsbodens isolirte, folgendes Verfahren zur Auffindung organischer Basen in gerichtlichen Fällen.

Er betrachtet es als gewifs, dafs sich nicht nur die Anwesenheit, sondern auch die Art einer organischen Base jedesmal feststellen lasse, sobald es sich um eine solche handelt, deren chemische Eigenschaften überhaupt genauer bekannt sind. Als nachweisbar betrachtet er Coniin, Nicotin, Anilin, Picolin, Petinin, Morphin, Codeïn, Narcotin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Colchicin, Delphinin, Emetin, Solanin, Aconitin, Atropin, Hyoscyamin; für diejenigen unter diesen Basen, welche vielleicht in einer Untersuchung nicht genau ihrer Natur nach erkannt und benannt werden können, läfst sich doch wenigstens sagen, welcher Pflanzenfamilie sie angehören.

Stas' Verfahren gründet sich darauf, dafs die organischen Basen saure Salze bilden, die sowohl in Wasser als in

*) Bulletin de l'académie royale de médecine de Belgique XI, 304.

Weingeist löslich sind, und deren Lösung sich so zersetzen läfst, dafs die in Freiheit gesetzte Base vorübergehend oder bleibend in der Flüssigkeit gelöst ist. Er fand, dafs alle oben genannten Basen, wenn sie im freien Zustand in einer Lösung enthalten sind, derselben durch eine hinlänglich grofse Menge Aether entzogen werden können.

Stas warnt vor der Behandlung der zu untersuchenden Massen mit basisch-essigsaurem Bleioxyd oder mit Thierkohle. Bei der Anwendung des basisch-essigsauren Bleioxyds zur Entfernung der fremdartigen Stoffe bringt man eine giftige Substanz zu der auf Gift zu untersuchenden Masse; das basisch-essigsaure Bleioxyd fällt die fremdartigen Substanzen nicht vollständig aus; der zur Entfernung des Bleioxyds aus der Flüssigkeit später anzuwendende Schwefelwasserstoff tritt mit einzelnen organischen Substanzen in Verbindung, welche dann durch die Einwirkung der Luft und selbst gelinder Wärme leicht verändert werden, so dafs die Flüssigkeit sich an der Luft rasch färbt und stark riecht, welcher Geruch auch den aus der Flüssigkeit dargestellten Körpern hartnäckig anhängt. — Thierkohle entfärbt nicht nur die zu untersuchende Flüssigkeit, sondern könnte derselben auch die darin enthaltene organische Base gänzlich entziehen *).

Ist eine organische Base in dem Inhalt des Magens oder der Eingeweide aufzusuchen, so versetzt man denselben zuerst mit dem doppelten Gewicht reinen und möglichst starken Weingeists **), setzt dann, je nach der Menge und dem

---

*) Ueber die Erkennung einer organischen Base in einer grofsen Menge Flüssigkeit, durch Entziehen der Base mittelst Thierkohle und Ausziehen der letzteren mittelst Weingeist, vergl. Graham u. Hofmann in diesen Annalen LXXXIII, 39. D. R.

**) Bei dem Aufsuchen einer organischen Base in dem Gewebe eines Organs, wie z. B. Leber, Herz, Lunge, hat man zuerst dasselbe möglichst fein zu zertheilen, es dann mit reinem starkem Weingeist

Zustand der zu untersuchenden Substanz, ½ bis 2 Gramm Weinsäure oder Oxalsäure (am besten erstere) zu, und erwärmt die Mischung in einem Kolben auf 70 bis 75°. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgewaschen, und die Flüssigkeit im luftleeren Raum oder, in Ermangelung einer Luftpumpe, in einem starken Luftstrom bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur verdunstet.

Enthält der bei dem Verdunsten des Weingeists bleibende Rückstand fette oder andere unlösliche Substanzen, so filtrirt man abermals durch ein mit Wasser benetztes Filter und verdampft das Filtrat nebst dem Waschwasser im luftleeren Raum oder in einer grofsen Glocke über Vitriolöl fast bis zur Trockne. Der Rückstand wird mit kaltem absolutem Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug an der Luft oder besser im luftleeren Raume abgedunstet; der zurückbleibende saure Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst, und zu der Lösung nach und nach reines pulverisirtes zweifach-kohlensaures Natron oder zweifach-kohlensaures Kali hinzugefügt, bis bei erneutem Zusatz nicht mehr Entwicklung von Kohlensäure eintritt. Dann wird die Flüssigkeit mit dem 4- bis 5fachen Volum reinen Aethers geschüttelt. Wenn nach ruhigem Stehen die ätherische Schichte ganz klar geworden ist, nimmt man einen kleinen Theil derselben und überläfst ihn in einer Glasschale an einem trockenen Orte der freiwilligen Verdunstung.

Je nachdem eine flüssige und flüchtige, oder eine feste und nicht flüchtige Base in der zu untersuchenden Substanz

---

zu benetzen, auszudrücken, und mittelst Weingeist von allen löslichen Substanzen zu erschöpfen. Mit der weingeistigen Flüssigkeit wird dann wie mit obiger Mischung von zu untersuchender Flüssigkeit und Weingeist verfahren.

enthalten war, wird nun nach einer der folgenden Vorschriften verfahren.

Aufsuchung einer flüchtigen und flüssigen Base. — Wenn eine flüchtige und flüssige Base vorhanden ist, bleiben bei dem Verdampfen des Aethers auf der inneren Wandung der Glasschale schwache Streifen von Flüssigkeit, die langsam auf dem Boden der Schale zusammenfliefsen. Dann stöfst dieser Rückstand schon bei der Wärme der Hand einen unangenehmen Geruch aus, der je nach der Art der vorhandenen Base mehr oder weniger stechend, erstickend ist; er zeigt mit einem Wort den Geruch einer flüchtigen Base, der durch animalischen Geruch verdeckt ist. Findet man so eine Andeutung, dafs eine flüchtige Base vorhanden ist, so setzt man zu dem Inhalt des Glases, aus welchem man etwas Aether zur Probe herausgenommen hat, 1 bis 2 Cubikcentimeter einer starken Lösung von Aetzkali oder von Aetznatron, und schüttelt die Mischung wiederum. Nachdem dieselbe dann einige Zeit lang ruhig gestanden hat, gieſst man den Aether ab, erschöpft den Rückstand durch drei- bis viermalige Behandlung mit Aether, und vereinigt die so gewonnenen ätherischen Flüssigkeiten. Zu dieser Lösung der organischen Base setzt man 1 bis 2 Cubikcentimeter Wasser, das mit einem Fünftel seines Gewichts an reiner Schwefelsäure angesäuert ist, schüttelt einige Zeit und läfst dann ruhig stehen, gieſst die überstehende ätherische Schichte ab und wascht die untere Schichte mit einer neuen Menge Aether. Da die schwefelsauren Salze von Ammoniak, Nicotin, Anilin, Chinolin, Pikolin und Petinin in Aether ganz unlöslich sind, so enthält das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser in einem kleinen Volum die Base, falls sie eine der vorstehenden ist, als schwefelsaures Salz; da das schwefelsaure Coniin in Aether löslich ist, kann derselbe eine kleine Menge dieser Base enthalten, aber die gröfsere Menge bleibt stets in dem ange-

säuerten Wasser gelöst. In dem Aether sind alle thierischen Substanzen enthalten, welche er der alkalischen Auflösung entzog, und bei dem freiwilligen Verdunsten desselben bleibt eine kleine Menge eines gelben Rückstandes von unangenehmem thierischem Geruch, welchem etwas schwefelsaures Coniin beigemengt ist, wenn diese Base in der untersuchten Masse enthalten war.

Um die als saures schwefelsaures Salz gelöste Base abzuscheiden, versetzt man die Lösung mit concentrirtem wässerigem Aetzkali oder Aetznatron, schüttelt, und zieht die Mischung mit reinem Aether aus, welcher freigewordenes Ammoniak und die Base aufnimmt. Man überläfst die ätherische Lösung bei möglichst niedriger Temperatur der freiwilligen Verdunstung. Fast alles Ammoniak verflüchtigt sich mit dem Aether, während die Base zurückbleibt. Um die letzte Spur Ammoniak zu vertreiben, bringt man das die Base enthaltende Gefäfs auf einen Augenblick in den luftleeren Raum über Schwefelsäure, und erhält dann die organische Base mit den ihr zukommenden physikalischen und chemischen Eigenschaften, auf deren scharfe Bestimmung es nun ankommt.

Stas konnte auf diese Art Nicotin mit Bestimmtheit in dem Blute eines Hundes entdecken, der mit 2 Cubikcentimeter Nicotin durch den Schlund vergiftet worden war. Er konnte an dem aus dem Blute erhaltenen Nicotin den Geruch, den Geschmack, die alkalische Reaction constatiren; er erhielt damit das Platinchloriddoppelsalz in gelben rhombischen Prismen krystallisirt und constatirte die Unlöslichkeit derselben in Alkohol und in Aether. — Aus Schierlingstinctur, die vor langer Zeit bereitet worden war, liefs sich auf dieselbe Art Coniin abscheiden und als solches erkennen; wird eine Lösung von Coniin in Aether dem freiwilligen Verdunsten

überlassen, so geht indefs eine erhebliche Menge der organischen Base mit dem Aether fort.

Aufsuchung einer nicht flüchtigen und festen Base. — Enthielt die zu untersuchende Masse eine nicht flüchtige, feste Base, so kann, je nach der Natur dieser Base, bei dem Verdampfen des Aethers, mit welchem die mit zweifach-kohlensaurem Natron versetzte saure Flüssigkeit (S. 381) behandelt worden war, ein Rückstand bleiben, der eine organische Base enthält, oder nicht. Im letzteren Falle setzt man der Flüssigkeit wässeriges Aetzkali oder Aetznatron zu, und schüttelt mit Aether. Dieser löst die in Freiheit gesetzte und im Kali oder Natron gelöst gebliebene Base auf. Mag die Base durch zweifach-kohlensaures oder durch ätzendes Natron oder Kali in Freiheit gesetzt worden seyn, so bleibt bei dem Verdampfen des Aethers, mit welchem jedenfalls die Flüssigkeit behandelt wurde, rings um die Glasschale ein fester Körper zurück, meistens indefs eine farblose milchige Flüssigkeit, in welcher feste Körper suspendirt sind. Der Geruch der Substanz ist animalisch, unangenehm, aber nicht stechend; die Substanz bläut geröthetes Lackmuspapier bleibend.

Ist so die Anwesenheit einer festen Base nachgewiesen, so hat man zu suchen, sie krystallisirt darzustellen, um die Form der Krystalle untersuchen zu können. Zu dem Ende löst man den Rückstand in der Glasschale in einigen Tropfen Weingeist, aber auch bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung scheidet sich nur selten die Base krystallisirt ab; meistens sind zuviel Verunreinigungen vorhanden. Zur Reindarstellung der Base setzt man einige Tropfen mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers zu dem Inhalt der Glasschale; die Base wird aufgelöst, während die Verunreinigungen als fettiger Ueberzug des Glases zurückbleiben. Die farblose klare Lösung wird abgegossen, die Glasschale

noch mit einigen Tropfen schwefelsäurehaltigen Wassers ausgewaschen, und diese mit der ersteren Lösung vereinigt. Diese Flüssigkeit wird dann im leeren Raum oder über Schwefelsäure auf drei Viertel ihres Volums abgedampft; zu dem Rückstand setzt man eine sehr concentrirte Lösung von reinem kohlensaurem Kali, und behandelt die Mischung mit absolutem Weingeist, welcher die Base auflöst, das schwefelsaure Kali und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali aber zurückläfst. Die weingeistige Lösung giebt bei dem Verdunsten die organische Base krystallisirt; es sind dann die Eigenschaften derselben zu untersuchen, um festzustellen, welche Base es ist.

Stas hat nach diesem Verfahren Morphin, Codeïn, Strychnin, Brucin, Veratrin, Emetin, Colchicin, Aconitin, Atropin, Hyoscyamin, die mit andern Substanzen gemischt waren, isolirt; so Morphin aus Opium, Strychnin und Brucin aus Nux vomica, Veratrin aus Veratrumextract, Emetin aus Ipecacuanhaextract, Colchicin aus Colchicumtinctur, Aconitin aus wässerigem Aconitextract, Hyoscyamin aus sehr altem Bilsenkrautextract, und Atropin aus gleichfalls sehr altem Belladonnaextract.

---

d. Pharmakognosie.

Ueber die Kultur und Bereitung des Opiums in der Agentur Benares in Britisch-Indien;

nach Dr. *C. B. Eatwell* *).

Der Anbau der Opiumpflanze in Britisch-Indien wird nur in dem grofsen centralen Gebiete des Ganges betrieben,

*) In den *Pharmaceutical Journal and Transactions*, XI, 205 erschien ein Aufsatz über Opiumgewinnung in Ostindien, in demselben Journal XI, 269, 306, 359 ein Bericht von Dr. Eatwell über denselben

dessen Ausdehnung etwa sechshundert engl. Meilen in die Länge und zweihundert Meilen in die Breite beträgt. Es wird im Norden von Goruckpore, im Süden von Hazareebaugh, im Osten von Dingepore, im Westen von Agra begrenzt. Das ganze Gebiet ist in zwei Agenturen, die Agentur Behar und die Agentur Benares getheilt; die erstere ist bei weitem die gröfsere von den beiden, indem sie etwa dreimal so viel Opium auf den Markt bringt, als Benares; sie wird von einem Agenten verwaltet, der in Patna, wo sich die Hauptfactorei befindet, stationirt ist. Der Agent für Benares residirt in Ghazeepore, der Hauptfactorei dieser Agentur. Die ganze Agentur Benares umfafst acht Districte : Benares und Mirzapore, Ghazeepore, Azimghur, Juanpore, Selimpore, Goruckpore, Cawnpore und Futtehpore; die Bodenfläche, welche in diesen acht Distrikten im Jahr 1849—1850 dem Opiumbau diente, betrug 107832 Beegahs *) und die Anzahl der darauf beschäftigen Handarbeiter betrug 106147; diese Zahl drückt noch nicht die Gesammtmenge der Arbeitskräfte aus, da die Familien dieser Leute ebenfalls einen nicht unbedeutenden Theil der Arbeit verrichten.

Die Centralverwaltung des gesammten Opiumgebietes wird von dem Board of Customs, Salt and Opium in Calcutta aus geleitet.

Die Kultur der Mohnpflanze wird an einzelne Unternehmer überlassen, deren Anzahl in Benares im Jahr 1849—50 21549 betrug. Für den Anbau des Mohns wählt man gewöhnlich in der Nähe von Dörfern gelegenes Land, wo man dasselbe am

---

Gegenstand. Wir geben oben einen Auszug aus diesen Mittheilungen, welche eine für die Chemiker und Pharmaceuten gleich wichtige Drogue betreffen, und schalten die Holzschnitte ein, die uns die Redaction der *Pharm. Journ. and Transactions* für diesen Zweck zustellte. D. Red.

*) Ein Beegah ist 27225 engl. Quadratfufs.

leichtesten düngen und bewässern kann. An solchen Orten pflegen die Unternehmer gewöhnlich, wenn der Boden gut ist, zuerst während der Regenzeit eine Ernte von indischem Korn, Mais oder Gemüse zu ziehen, und nachdem sie diese eingethan haben, im September, den Boden für die Mohnsaat zuzurichten und zu düngen. An weniger günstig gelegenen Orten aber, und wenn der Boden arm ist, wird blos Mohn gezogen, und der Boden wird vom Anfang der Regenzeit im Juni oder Juli bis zum October durch öfteres Umpflügen und Gäten vorbereitet und, je nachdem es die Mittel des Unternehmers erlauben, mehr oder weniger gedüngt. Zuletzt wird der Boden im October und November, nachdem er durch Umpflügen aufgelockert und umgeworfen ist, vermittelst eines schweren Holzklotzes, welcher darüber hingeführt wird, gewalzt, und ist dann zur Aufnahme der Saat fertig.

Der Betrag der Ernte von verschiedenem Lande ist sehr verschieden. Ist Boden und Jahreszeit günstig, so kann man 12 oder selbst 13 Seers (26 Pfd.) an gutem, sogenanntem Standard Opium von jedem Beegah erhalten. Unter weniger günstigen Umständen übersteigt der Gewinn oft nicht 3 bis 4 Seers; die gewöhnliche Ernte wechselt zwischen 6 bis 8 Seers vom Beegah.

Der Einfluſs, welchen die Art des Bodens auf die Beschaffenheit des Opiums und seinen Gehalt an Morphium und Narcotin hat, ist noch nicht hinlänglich untersucht, obwohl es wahrscheinlich ist, daſs seine Zusammensetzung auf die Verhältnisse dieser Alkaloïde zu einander einen nicht unbedeutenden Einfluſs ausübt. Dr. O'Shaugnessy hat die interessanten Resultate einer Untersuchung des Opiums aus den acht verschiedenen Districten der Agentur Behar veröffentlicht, wonach er fand, daſs der Gehalt an Morphium von 1¾ bis zu 3¼ pC. und der Gehalt an Narcotin von ¾ bis zu 3½ pC. wechselte; die Consistenz der verschiedenen Stücke

war zwischen 75 und 79 pC. *) In dem Opium aus Hazareebaugh fand er bei der Consistenz 77 4¼ pC. Morphium und 4 pC. Narcotin, während er aus einer Probe von Patna garden Opium bei der Consistenz 87 nicht weniger als 10¾ pC. Morphium und 6 pC. Narcotin erhielt. Mit Bezug auf diese letztere Opiumsorte erwähnt er, dafs der Mohn, woraus sie gewonnen wurde, dreimal während des Wachsthums bewässert worden sey, und dafs der Boden keinen Dung erhalten habe. Das Klima, unter welchem das Patna garden Opium, das in seinen narcotischen Eigenschaften dem besten Opium aus der Türkei oder aus Aegypten gleichkommt, gewonnen wurde, war genau dasselbe, unter welchem die verhältnifsmäfsig armen Sorten der acht Districte der Agentur Behar gezogen wurden, und die Verschiedenheit in den Verhältnissen der chemischen Bestandtheile konnte also von dieser Seite her nicht bedingt seyn, sondern mufste in der Beschaffenheit des Bodens ihren Grund haben.

Die durch die atmosphärischen Einflüsse hervorgebrachten Modificationen sind bekannt; sie beziehen sich wesentlich auf die Menge und die physikalischen Eigenschaften des gewonnenen Productes, obwohl sie auch auf die chemische Zusammensetzung einwirken mögen. Der Thau erleichtert den Ausflufs des Saftes aus der verwundeten Kapsel und vermehrt seine Quantität, allein er macht ihn zugleich dunkel und dünn. Oestliche Winde, welche in diesem Theil des Landes immer von einem feuchten Zustand der Atmosphäre begleitet sind, vermindern den Ausflufs und machen den Saft dunkel gefärbt und dünn. Ein mäfsig starker Westwind, mit Nachtthau, giebt eine Vereinigung der günstigsten Bedingungen für die Einsammlung des Saftes, sowohl was die Menge, als was die

*) Auf 100 Gewichtstheile Opium 75 bis 79 Gewichtstheile trockener Substanz.

Beschaffenheit anlangt. Weht indessen der Westwind, dér sehr trocken ist, heftig, so ist die Absonderung sparsam.

Man kultivirt in den Agenturen Benares und Behar ausschliefslich die weifse Varietät des Mohns, Papaver somniferum album. In günstigen Lagen wächst die Pflanze sehr üppig, und erreicht gewöhnlich eine Höhe von etwa vier Fufs. Der Stengel ist ästig und trägt an den Enden zwei bis fünf eiförmige Kapseln, etwa von der Gröfse eines Enteneies. Die Pflanze braucht etwa drei und einen halben Monat bis zur Reife; sie wird ausschliefslich in der kalten Jahreszeit, von November bis März, kultivirt. Der in den verschiedenen Districten angewandte Same wird alle zwei bis drei Jahre gewechselt; einige Plätze erzeugen einen Samen von vorzüglicher Güte, von dem die Opiumbauer entfernterer Orte defshalb immer ihren Bedarf beziehen.

Nachdem der Boden in der oben beschriebenen Art vorbereitet ist, wird der Mohn gesäet, indem man den Samen in Masse über das Land hin vertheilt; dies geschieht vom ersten bis zum fünfzehnten November. In drei oder vier Tagen wird dann der Same untergepflügt und der Boden darauf mit Hülfe des schon erwähnten Klotzes wieder geebnet. Es werden nun zum Zweck der Bewässerung kleine Kanäle durch das Land gezogen, durch welche die ganze Fläche in Quadrate eingetheilt wird, deren Seiten eine Länge von etwa zehn Fufs besitzen. Die Häufigkeit der Bewässerung hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit der Witterung ab; wenn im December, Januar und Februar einige starke Regen fallen, reicht man mit einer zweimaligen Bewässerung aus; wenn aber die kalte Jahreszeit von wenig oder gar keinem Regen begleitet ist, mufs man das Land fünf bis sechsmal bewässern.

Nach zehn bis zwölf Tagen sind die Keime gebildet, und wenn die jungen Pflanzen eine Höhe von zwei bis drei Zoll erreicht haben, werden sie sorgfältig gegätet und gelichtet.

Fig. 1.

Bis zur vollständigen Reife ist die Pflanze vielen Gefahren ausgesetzt. Sie kann durch ungewöhnlich harte Fröste leiden, oder durch das Fehlschlagen der ersten Saat, wo alsdann nachgesäet werden mufs, oder durch ungewöhnliche Hitze und Mangel an Feuchtigkeit in ihrem Wachsthum zurückbleiben und gar nicht zur vollkommenen Reife gelangen. Bisweilen welken Theile des Anbaus aus unbekannten Ursachen, oder werden vom Mehlthau befallen; endlich wird durch eine parasitische Pflanze, die Orobanche Indica, die sich an die Wurzeln des Mohns ansetzt, und das Absterben desselben bewirkt, oft grofser Schaden angerichtet.

Fig. 2.

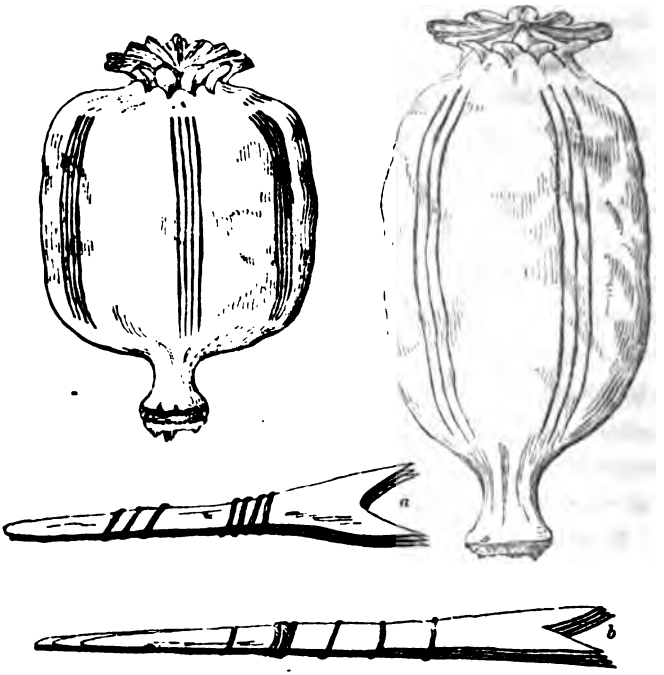
Im Februar steht der Mohn gewöhnlich in voller Blüthe und gegen die Mitte dieses Monats werden die Blumenblätter, gerade vor ihrem Abfall, sorgfältig abgestreift und gesammelt.

Aus diesen Blumenblättern werden runde, etwa $\frac{1}{16}$ Zoll dicke Kuchen von 10 bis 14 Zoll im Durchmesser angefertigt, die „Leaves“ genannt werden. Man erhitzt zu diesem Zwecke ein schwach

concaves irdenes Gefäfs oder auch ein concaves oder beinahe flaches eisernes Kochgeschirr, indem man es umgekehrt über ein gelindes Feuer bringt, bis zu einem gewissen Grade, und streut dann über die heifse convexe Fläche einige wenige Blumenblätter. Sobald diese nun ihren klebrigen Saft ausscheiden, werden frische über die feuchte Fläche gestreut und mit Hülfe eines Tuches aufgedrückt. Dieses wiederholt sich, bis der Kuchen die gehörige Dicke und Breite erreicht hat. Die Leaves werden, wenn sie in der Hauptfactorei in Ghazeepore angekommen sind, nach Gröfse und Farbe in drei Klassen sortirt. Die kleineren und dunkler gefärbten dienen dazu, um die innere Wand der Schalen für die Opiumbrode (Opium cakes) zu bilden, während die gröfseren und am wenigsten entfärbten für die Aufsenseite dieser Schalen benutzt werden.

Wenige Tage nach der Entfernung der Blumenblätter haben die Kapseln den höchsten Grad ihrer Entwicklung erreicht, und nun beginnt das Einsammeln des Saftes, welches etwa vom 20. Februar bis zum 25. März ausgeführt wird. Die Mohnkapseln werden zuerst scarificirt, wozu man sich eines „Nushtur" genannten Instrumentes bedient; dasselbe besteht aus vier schmalen Eisenblechen, von etwa 6 Zoll Länge und der Dicke einer Federmesserklinge. Sie sind am einen Ende nicht breiter, als $\frac{1}{4}$ Zoll, ihre Breite nimmt aber allmälig zu, bis sie am anderen Ende etwa einen Zoll beträgt. An dem breiteren Ende sind sie in der Richtung ihrer Längenaxe tief eingekerbt, die Ränder der Kerbe sind geschärft und laufen in Spitzen aus. Diese vier Eisenbleche werden vermittelst eines starken baumwollenen Fadens mit ihren Flächen an einander befestigt, so dafs die Spitzen der eingekerbten Enden durch den zwischen den Blechen liegenden Faden etwa $\frac{1}{16}$ Zoll auseinander gehalten werden; Fig. 3, a, b.

Fig. 3.

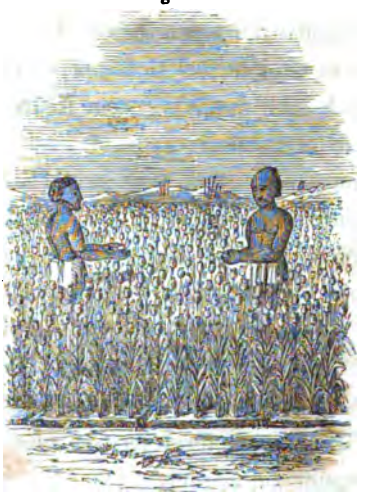


Die Leute, welche dieses Geschäft vollführen, begeben sich um drei oder vier Uhr Nachmittags nach dem Felde. Die Schnitte werden longitudinal, vom Boden nach der Spitze der Kapsel hin, und so viel wie möglich auf den die inneren Scheidewände andeutenden äufseren Erhabenheiten gemacht; sie sind sehr oberflächlich und durchdringen nur das dünne Pericarp der Kapsel.

Das zwischen dem Pericarp und Endocarp der Kapsel liegende Sarcocarp besteht nach mikroscopischen Beobachtungen aus einer unregelmäfsigen Masse von zelligem Gewebe, dessen Maschen da, wo sich die, die Scheidewände bildenden Duplicaturen des Endocarps befinden, am weitesten sind. — Aus diesem Grunde fliefst der Saft, der übrigens nicht blos hier, sondern zuletzt von der ganzen Fläche des angeschnit-

tenen Sarcocarps abgeschieden wird, an jenen Stellen am leichtesten aus. Längsgefäfse sind im Sarcocarp nicht zu bemerken. Jede Kapsel wird, je nach ihrer Gröfse, zwei bis sechsmal scarificirt, und jedesmal nach einer Operation werden zwei oder drei Tage bis zur nächsten vorbeigehen gelassen.

Fig. 4.



Nachdem die Kapseln auf diese Weise scarificirt sind, wird am folgenden Morgen der Saft eingesammelt. Mit einem Instrumente aus Eisenblech, welches einer concaven Kelle ähnlich ist, und Seetooah genannt wird, kratzt man den Saft von der Oberfläche der Scarificationen ab; wenn das Instrument mit Saft angefüllt ist, wird es in ein Gefäfs, welches der Sammelnde an der Seite trägt, entleert.

Wenn die Pflanze keinen Saft mehr giebt, werden ihre Theile zu verschiedenen Zwecken benutzt. Man sammelt die Kapseln und gewinnt aus dem Samen ein Oel, welches von den Eingeborenen zum Brennen und in der Küche benutzt wird. Von den ganzen Samen wird auch eine Art Confect gemacht. Aus dem nach der Gewinnung des Oels zurückbleibenden trockenen Kuchen wird bisweilen von sehr armen Leuten eine schlechte Art von ungesäuertem Brod bereitet; sie werden auch als Viehfutter, oder zu medicinischen Zwecken, als Ueberschläge benutzt. Die von den Samen entleerten Kapseln sind immer noch zur Bereitung von erweichenden und schmerzstillenden Decocten anwendbar, die von den Eingeborenen innerlich gegen Husten und äufserlich als Fomente gebraucht werden. Die Stengel und Blätter werden stehen

gelassen, bis sie durch die heifsen Winde im April und Mai vollkommen ausgetrocknet sind, worauf sie in ein grobes Pulver verwandelt werden, das „Poppy trash“ (Mohnklein) genannt wird und zum Verpacken der Opiumbrode (Opium cakes) dient.

Der frisch gesammelte Saft bietet das Ansehen einer feuchten körnigen Masse, von blafsröthlicher Farbe, und auf dem Grunde des Gefäfses, worin er sich befindet, sammelt sich eine dunkele, dem Kaffeeaufgufs gleichende Flüssigkeit, die „Pussewah“ genannt wird. Der frische Saft röthet Lackmuspapier stark und bringt auf metallischem Eisen sogleich eine tintenfarbige Kruste von meconsaurem Eisenoxyd hervor. Wenn der Saft heimgebracht ist, wird er in ein flaches irdenes Gefäfs gethan, welches schief gestellt wird, so dafs alle Pussewah abfliefsen kann; so bleibt es stehen, bis sich keine Flüssigkeit mehr absondert. Der gewonnene Pussewah wird dann in einem bedeckten Gefäfs aufbewahrt, um später in der Hauptfactorei zu Ghazeepore gewogen und weiter verwandt zu werden.

Fig. 5.

Heimbringen des Saftes.

Das Opium erfordert nun von Seiten des Pflanzers grofse Aufmerksamkeit. Es wird täglich mit Abhaltung des Sonnenlichts der Luft ausgesetzt und alle paar Tage umgearbeitet, damit die ganze Masse gleichmäfsig trocknet. Diese Behandlung wird drei oder vier Wochen lang eingehalten, bis das Opium die Standard Consistenz nahezu erreicht hat. Unter Standard Opium wird nach den Bestimmungen der Behar Agentur ein

solches Opium verstanden, welches, bei 93° C. getrocknet, bis nichts mehr weggeht, einen festen Rückstand von 70 pC. hinterläfst. Alles Opium, welches auf den Markt gebracht wird, mufs Standard Consistenz besitzen, und die Pflanzer erhalten ihr eingeliefertes Product nach diesem Mafsstabe bezahlt; ist die Consistenz über oder unter der Standard Consistenz, so bekommen sie den Ueberschufs bezahlt, oder es wird ihnen von dem Normalpreise abgezogen.

Wenn das Opium in der Factorei zu Ghazeepore ankommt, wird es aus den verschlossenen irdenen Töpfen (siehe Fig. 6), in welchen es transportirt wurde, ausgeleert, und unter der Controle der dafür bestimmten Beamten in weiten Zinngefäfsen, „Tagars" genannt, gewogen, wobei nie mehr als 10 Seers (20 Pfd.) auf einmal auf die Wage gebracht werden. Darauf kommt der Tagar mit seinem Inhalt auf einen Tisch, an welchem der eingeborene Opiumprobirer, der Purkhea, und ein von der Regierung angestellter Opiumprobirer sitzen. Der Purkhea taucht seine Hand mitten in die zu prüfende Masse, bis auf den Boden, rührt das Opium um und fühlt nach verschiedenen Richtungen, um Verunreinigungen zu erkennen. Dann zieht er eine Handvoll heraus, woran er die Farbe, die Textur, den Bruch und das Arom untersucht. Er wirft nun eine kleine Probe auf eine Platte und schätzt daran die Consistenz des Opiums; seine Angabe wird durch einen europäischen Beamten notirt und sammt der Probe nach dem Laboratorium geschickt, wo ein bestimmtes Gewicht Opium zur Trockne verdampft und der Rückstand

Fig. 6.

Bearbeitung des Opiums.

gewogen wird. Die Schätzung des Purkhea weicht selten um mehr als einige Grains von dem Resultat der Prüfung mit der Wage ab und dient zur Controle der Wägungen, da bei der grofsen Anzahl solcher Operationen, die gleichzeitig vorgenommen werden müssen, ein Irrthum leicht möglich ist; es werden täglich etwa zwei Tausend solcher Proben gemacht. Bei dieser Prüfung wird der Gehalt des Opiums an Pussewah besonders beachtet, da dieses die Qualität verschlechtert, indem es das Opium schwarz und dünn macht, während zugleich die Consistenz bei der Wägung hoch gefunden wird. Es wird je nach der Menge des beigemischten Pussewah eine Strafe erhoben.

Wird eine Lieferung Opium unrein gefunden, so wird sie nochmals einer genaueren Untersuchung unterworfen und dann, je nach dem Grade und der Art der Verfälschung, entweder confiscirt und vollständig zerstört, oder, im Falle es noch mehr oder weniger brauchbar ist, zu einem geringeren Preise angenommen und zur Bereitung des Lewah, des zu der Verfertigung der Hüllen der Opiumbrode dienenden Bindemittels, verwandt. Es kommt verhältnifsmäfsig selten vor, dafs Lieferungen confiscirt werden müssen, da die Gefahr der Entdeckung sehr grofs ist.

Zu den gröberen Verfälschungen, die das Gewicht vergröfsern sollen, dienen gewöhnlich Lehm, Sand, gepulverte Holzkohle, Rufs, Kuhdünger, zerstofsene Blumenblätter des Mohns, und zerstofsene Samen verschiedener Pflanzen. Alle diese Substanzen sind leicht zu entdecken, wenn man das Opium in kaltem Wasser aufbricht, die löslichen und leichteren Bestandtheile des zertheilten Opiums durch Decantiren entfernt und den Bodensatz aufmerksam untersucht. Ein sehr beliebtes Verfälschungsmittel ist Mehl, was indessen leicht ausgefunden wird; das damit verunreinigte Opium wird rasch sauer, es bricht sich kurz und hat zerrissene Bruch-

flächen, deren Ränder matt und nicht röthlich und durchscheinend sind, wie bei gutem Opium; knetet man die Masse, nachdem man sie in Wasser eingetaucht hat, so kann man die nach der Oberfläche ablaufende Stärke erkennen. Vollkommene Gewifsheit erhält man durch die Prüfung mit Jod. Nicht selten wird das Mehl von gekochten Kartoffeln angewandt. Auch Ghee und Goor (ein unreiner Syrup) werden bisweilen benutzt, da die meisten Opiumpflanzer diese Artikel zur Hand haben; man entdeckt sie durch den eigenthümlichen Geruch und die Consistenz, welche sie dem Opium ertheilen. Aufser den genannten Dingen werden dem Opium eine Menge von Pflanzensäften, Extracten, Pulpen und Farbstoffen gelegentlich beigemischt, um es zu verfälschen; hierher gehören der eingedickte Saft von Cactus Dilenii, die aus der Tabakspflanze (Nicotiana Tabacum), der Datura Stramonium, dem indischen Hanf (Cannabis indica) etc. bereiteten Extracte. Häufig werden die gummiartigen Absonderungen verschiedener Pflanzen genommen, und von Pulpen braucht man am häufigsten die der Tamarinde und von Aegle Marmelos. Zur Färbung des Opiums dienen verschiedene Substanzen, wie Catechu, Curcuma, die zerstofsenen Blumen des Mowhabaums (Bassia latifolia) etc.

Bei einer so zusammengesetzten Substanz, wie das Opium ist, würde es ein vergebliches Unternehmen seyn, durch einen einzigen Prüfungsact sogleich mit chemischer Genauigkeit die Reinheit des Stoffes erkennen zu wollen; die genaueste Probe würde die Bestimmung des Morphiums seyn, allein diese ist zu lang und zu kostspielig, um praktisch von Nutzen seyn zu können. Die gewöhnlichen commerciellen Kriterien für die Güte des Opiums sind die Farbe, das Arom und die Textur, und ein Opium, welches zwar reich an Morphium wäre, allein die genannten Qualitäten durch nachlässige Behandlung entbehrte, würde ungeachtet seiner Vorzüglichkeit

als Narcoticum, auf dem Markte wahrscheinlich mit verdächtigen Augen angesehen werden. Aus diesem Grunde wird alles Opium, welches in Bezug auf diese Qualitäten mangelhaft ist, auch wenn es nicht verfälscht ist, mit einer gewissen Strafe belegt und nur zur Bereitung von Lewah benutzt. Das wohl bereitete Opium besitzt, in Masse gesehen, eine matte Farbe, die ein helles Kastanienbraun wird, wenn man eine kleine Quantität Opium in einer dünnen Schicht auf einer weifsen Fläche ausbreitet. Es hängt an den Fingern und läfst sich etwas auseinanderziehen; es besitzt einen rissigen Bruch. Wenn es viel Pussewah enthält, ist es leichter auszuziehen und klebriger.

Der Geruch des Opiums ist eigenthümlich, und wenn er ganz rein ist, nicht unangenehm; frisch bereitetes gutes Opium riecht etwas nach Obst. In kaltem Wasser zergeht es leicht zu dicken Flocken von einer Farbe, wie Erbsensuppe, welche sich allmälig niedersetzen, indem sie der darüberstehenden Flüssigkeit eine tiefe braungelbe Farbe mittheilen. Bricht man es unter Wasser mit der Hand, so hängt es anfangs etwas an den Fingern, aber bald zertheilt es sich. Ist es mit Gummi verfälscht, so klebt dieses der Hand hartnäckig an, und läfst sich schwer entfernen; auf diesem Wege habe ich häufig die Gegenwart einer dem Vogelleim ähnlichen Substanz, wahrscheinlich des klebrigen Saftes von Ficus Indica, entdeckt. Wenn man dem kalten wässerigen Aufgufs in einer Probirröhre einige Tropfen neutralen essigsauren Bleioxyds zusetzt, so erhält man einen so reichlichen, schmutziggrauen Niederschlag (meconsaures Bleioxyd), dafs sein Volum dem der Flüssigkeit in der Röhre fast gleichkommt. Mit Ammoniak erhält man eine sehr ähnliche und beinahe ebenso reichliche Fällung, aus Harz und Alkaloïden bestehend, welche der Luft ausgesetzt schnell schwarz wird. Jodtinctur giebt einen ziegelrothen Niederschlag, und mit einer weingeistigen

Lösung von Eisenchlorid erhält man einen ähnlichen von etwas dunklerer Farbe. Diese Proben lassen sich in wenigen Secunden ausführen und die Mengen der erhaltenen Niederschläge geben uns ein oberflächliches Urtheil über das in einer gegebenen Masse enthaltene Opium. Bei bedeutenden Verfälschungen ist der durch diese Mittel an die Hand gegebene Nachweis zur Entdeckung hinreichend. Aufser den genannten chemischen Reagentien sind eine Lösung von Leim, zur Erkennung von Gerbsäure, und starker Alkohol zur Fällung des Gummi's die einzigen, die etwa noch zur Anwendung kommen können.

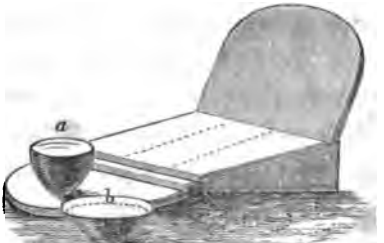
Nachdem das Opium abgewogen ist, wird es in grofsen hölzernen Kasten, von denen jede etwa 14 Maunds (10 Ctr.) fassen kann, aufbewahrt, und darin, wenn es unter der Standard Consistenz ist, bisweilen aufgerührt, bis es die nöthige Consistenz erlangt hat. In diesem Kasten bedeckt es sich schnell mit einer dünnen, schwärzlichen Kruste (Ulmin), und erhält, dem Einflufs des Lichts und der Luft ausgesetzt, eine dunklere Farbe. Ist die Consistenz des Opiums sehr niedrig, so wird es in flache, hölzerne Tröge gebracht, in welchen es fortwährend gewendet wird, bis es die Consistenz von 70 pC. erreicht hat. Aus dem allgemeinen Lagerraum, oder Malkhana, wird täglich Opium in Quantitäten von ungefähr 250 Maunds ausgegeben, um in Kugeln oder Brode (cakes), wie man sie nennt, umgearbeitet zu werden.

Es wird zu diesem Zwecke meistens Opium genommen, welches genau oder nahezu die Standard Consistenz besitzt. Ist solches dabei, welches über Standard ist, so wird zur Ausgleichung eine im Verhältnifs stehende Menge von niedrigerer Consistenz dazugethan. Die Consistenz der einzelnen Portionen wird dabei durch den Versuch bestimmt. Das so ausgewählte Opium wird nun in Portionen von 10 Seers (20 Pfd.) genau abgewogen und diese durcheinander in flache

hölzerne Tröge geworfen, in welchen sie von Arbeitern, die die Masse mit den Armen nach allen Richtungen hin durchkneten, gleichmäfsig gemischt werden. Aus diesen Trögen kommt das Opium in lauter gleich grofse Kisten, von deren jeder eine Probe der Consistenz genommen wird. Das Mittel aller dieser Proben giebt die durchschnittliche Consistenz des an dem bestimmten Tage abgegebenen Opiums, und dient als Maafsstab, ob das Opium die für die Bildung der Brode geeignete Consistenz besitze. Diese Operationen sind gewöhnlich um 4 Uhr Nachmittags vollendet, und das Opium wird noch vor Abend aus den Kisten in grofse hölzerne Behälter gebracht, die 20 Fufs lang, 3¼ Fufs breit und 1¼ Fufs tief sind, und sich in dem Raum befinden, wo die Brode verfertigt werden. In diesen Behältern wird das Opium abermals geknetet und gemengt, indem die Arbeiter bis an die Kniee im Opium von einem Ende des Behälters zum andern waten, bis die ganze Masse von gleichmäfsiger Consistenz erscheint. Es werden nun am folgenden Morgen von jedem Behälter zwei Proben genommen, und wenn das Opium die Standard Consistenz erreicht hat, so beginnt sogleich die Bereitung der Brode.

In dem Raume, worin die grofsen Behälter stehen, sitzen den Seitenwänden entlang die Leute, welche die Brode formen. Es sind damit gewöhnlich etwa hundert und zehn Personen beschäftigt, von denen jede auf einem hölzernen Stand sitzt, und mit einem Messinggefäfs in Form einer halben Hohlkugel und einem graduirten Zinngefäfs, zur Aufnahme einer bestimmten Menge von Flüssigkeit, versehen ist.

Fig. 7.



Hölzerner Stand. a) Messinggefäfs. b) Zinngefäfs.

Die zur Bildung der Hüllen für die Brode nöthigen Leaves werden schon am Abend vorher abgewogen, in Bündel von bestimmtem Gewichte vertheilt und befeuchtet, um sie geschmeidig zu machen. Entlang der Mitte des Zimmers steht eine bestimmte Anzahl kleiner Wagen, auf welchen die Quantität des für jedes Brod bestimmten Opiums immer besonders abgewogen wird, und neben diesen Wagen stehen Büchsen, die mit Lewah, zum Aufeinanderkleben der Leaves, gefüllt sind. Zur Bereitung des Lewah dient alles Opium von untergeordneter Qualität und alles Pussewah, allein es wird aufserdem auch noch eine ziemlich grofse Menge von tadellosem Opium dazu verwandt. Diese Stoffe werden in dem Waschwasser der verschiedenen Gefäfse, welche Opium enthalten hatten, gelöst und auf diese Art in eine dünne, halbflüssige Paste verwandelt, die, bei 93° C. zur Trockne verdampft, 53 pC. Rückstand hinterläfst.

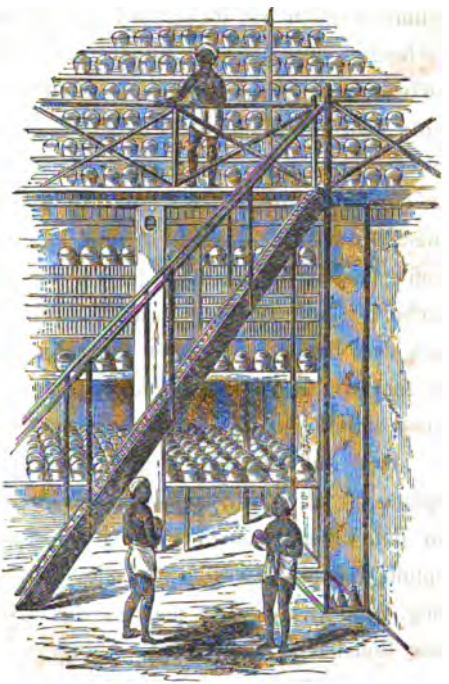
Der Brodformer erhält nun aus der Lewahbüchse die zur Bereitung eines Brodes vorgeschriebene Menge Lewah in sein graduirtes Zinngefäfs und formt in seinem Messinggefäfs mit einem Theile der abgewogenen Portion Leaves, die er zur Seite hat, rasch das untere Segment der Hülle eines Brodes, indem er die Leaves bis zur Dicke eines halben Zolles aufeinander klebt; dabei läfst er einen Theil der am weitesten nach aufsen liegenden Leaves mit ihren hervorragenden Stücken rings über den Rand des Gefäfses herabhängen. Es steht nun schon ein Knabe mit der für ein Brod bestimmten Menge Opium bereit, welcher es von der Wage empfangen hat, und welches er jetzt in die zur Hälfte fertige Hülle legt. Der Brodmacher hält nun mit der einen Hand das Opium vom Rande entfernt und stopft mit der andern die mit Lewah beschmierten Leaves, die er dachziegelförmig übereinander legt, ringsum ein, bis der ganze Kreis vollendet ist; dann werden die seither noch herabhängenden Enden

der Leaves des unteren Segmentes heraufgezogen und das Opium fest in seine Schale eingedrückt.

Fig. 8.

Es bleibt jetzt nur noch eine kleine Fläche auf der Spitze des Brodes unbedeckt, die durch Anlegen neuer Leaves geschlossen wird, und zum Schlusse wird die ganze freie Hälfte des Brodes mit einem einzigen grofsen Leaf bedeckt. Das so vollendete Brod bildet eine ziemlich regelmäfsige Kugel, ungefähr von der Gröfse und dem Ansehen der Kugel eines Vierundzwanzig-Pfündners. Dieselbe wird nun in feingestofsenen Poppytrash, welcher sich an die Oberfläche anhängt, umgerollt und gleich in einen irdenen Topf von denselben Dimensionen, wie das halbkugelige Messinggefäfs, gesetzt; hierin wird das Brod in die freie Luft gestellt und den Sonnenstrahlen ausgesetzt. So läfst man es drei Tage stehen, während welcher Zeit es öfters gewendet und untersucht wird, und sollte es unterdessen blasig geworden sein, so öffnet man es sogleich, läfst das Gas ausströmen und schliefst wieder fest. Am Abend des dritten Tages wird das Brod, immer noch in dem irdenen Topf, auf Gestelle gebracht, die aus freien Latten bestehen und eine bequeme Circulation der Luft um die Brode gestatten. Siehe Fig. 9. Ein Arbeiter kann an einem Tage im Durchschnitt etwa 70 Brode verfertigen, allein es giebt manche, die zwischen 9 Uhr Morgens und 3 Uhr Nachmittags 90 bis 100 Brode machen. Die Zahl der täglich, während dem Theile des Jahrs, in welchem diese Arbeiten vorgenommen werden, in die Factorei gelieferten Brode beträgt 6500 bis 7000, und die Gesammtmenge der in diesem Jahre bereiteten ist 426,800.

Fig. 9.



Gegen Ende Juli ist die Opiumbereitung beendigt, allein die Brode erfordern immer noch viele Aufmerksamkeit. Sie werden in ihren Thontöpfen öfters gewendet, und wenn sich Schimmel an der Oberfläche bildet, so entfernt man ihn, indem man die Brode in trockenem Poppytrash rollt und reibt. Sie werden aufserdem einzeln untersucht, und wenn sie schwache Stellen zeigen, durch Auflegen neuer Leaves verstärkt. Zuletzt wird das Aussehen der Brode durch die Einhüllung in ein einziges grofses Leaf erster Qualität, welches sorgfältig zubereitet ist, und die Oberfläche eines Brodes zum gröfsten Theile umgiebt, verbessert. Die regulären Gewichte der einzelnen Theile eines Opiumbrodes sind folgende.

Standard Opium von der Consistenz $\frac{70}{100}$.	3 Pfd.	4 Unz.
Für Lewah verwandtes Standard Opium .	—	8 „
Leaves	—	11 „
	4 Pfd.	7 „

Im October, wenn sich die Brode bereits ganz trocken anfühlen und eine ziemliche Festigkeit erlangt haben, werden sie in Kisten gepackt, die eine doppelte Reihe von je zwanzig viereckigen hölzernen Gefachen besitzen, welche zur

Aufnahme eben so vieler Brode bestimmt sind. Die Zwischenräume werden mit lockerem Poppytrash ausgefüllt. Die Brode verlangen drei bis vier Monate nach ihrer Verfertigung noch fortwährende Aufmerksamkeit, und selbst nach dem Packen mufs man sie noch vor Feuchtigkeit sorgfältig hüten. Nach einer gewissen Zeit indessen hört das Opium auf, Feuchtigkeit an die Hülle abzugeben, und die letztere erreicht dann eine aufserordentliche Festigkeit und läfst sich lange Zeit aufbewahren, so dafs es scheint, als ob das Lewah eine antiseptische Wirkung ausübe. In der Faktorei zu Ghazeepore befinden sich drei Brode, die über fünfzehn Jahre alt sind; sie sind so fest wie Holzkugeln und man kann sie ohne Schaden aus einer ziemlichen Höhe auf Steinpflaster herabwerfen.

Das auf die bis hierher beschriebene Art zubereitete Opium ist alles für den chinesischen Markt bestimmt. Das für den inländischen Verbrauch bestimmte, welches Abkaree Opium genannt wird, erhält eine etwas verschiedene Behandlung. Es wird, indem man es direct der Sonne aussetzt, auf eine Consistenz von 90 pC. gebracht, in welchem Zustande es so fest und knetbar wie Wachs ist. Darauf wird es mit Hülfe einer Form in viereckige Stücke, wie Backsteine, gebildet, welche in geöltes Nepaul Papier gewickelt und in mit Gefachen versehene Kisten gepackt werden. Dieses Opium besitzt nicht das starke Arom, wie das in Brode geformte, allein hierin besteht auch sein einziger Mangel, während es den grofsen Vorzug hat, dafs viel Stoff in einem kleinen Raum enthalten ist, und dafs es sich sehr leicht packen läfst.

Ist die Opiumbereitung für das Jahr beendigt, so werden von dem Magistrat von Ghazeepore aus dem ganzen Vorrathe sechs Brode herausgegriffen, die schliefslich nochmals einer Prüfung und der chemischen Analyse unterworfen werden. Zwei erhält der Opiumprobirer in Calcutta, zwei der von Behar, und die zwei übrigen der von Benares zur Unter-

suchung. Die Prüfung bezieht sich auf folgende Punkte: 1) das Gewicht des ganzen Brodes mit der Hülle und jedes einzelnen Theiles derselben; 2) den Zustand der Hülle; 3) die physikalische Beschaffenheit des Opiums; 4) seine Consistenz; 5) die Quantität des von kaltem destillirtem Wasser aufgenommenen Extractes; 6) die Quantität des im Opium enthaltenen Morphiums; 7) die Quantität des Narcotins. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Prüfung des Opiums der Agentur Benares von 4 Jahren zusammengestellt.

Jahrgang	Trockener Rückstand bei 93 pC.	Extract mit kaltem dest. Wasser	Morphium	Narcotin
1845 — 46	73 pC.	52,33 pC.	2,76 pC.	5,33 pC.
	75 „	50,26 „	2,20 „	5,20 „
Mittel	74 „	51,29 „	2,48 „	5,26 „
1846 — 47	72 „	43,25 „	2,46 „	4,30 „
	72 „	42,25 „	2,30 „	4,75 „
Mittel	72 „	42,75 „	2,38 „	4,52 „
1847 — 48	71 „	44,43 „	2,23 „	5,66 „
	70 „	39,26 „	2,17 „	5,70 „
Mittel	70,5 „	41,84 „	2,20 „	5,68 „
1848 — 49	75,5 „	47,37 „	2,75 „	3,85 „
	75,5 „	48,62 „	3,67 „	4,27 „
Mittel	75,5 „	47,99 „	3,21 „	4,06 „

Ein wesentlicher Unterschied des Bengalischen Opiums von dem der Türkei und Aegyptens ist die im Verhältnifs zum Morphium bedeutende Menge des darin enthaltenen Narcotins; dieses Verhältnifs findet sich constant in allen Jahrgängen, wie die Tabelle zeigt. Es ist von Wichtigkeit, zu erfahren, ob die Behandlung, die der Saft nach dem Einsammeln erleidet, auf die Menge der in dem Opium enthaltenen Alkaloïde oder der übrigen Bestandtheile überhaupt einen Einflufs ausüben kann. In der Türkei ist es üblich, den Saft mit Speichel durchzuarbeiten; in Malwa wird der eingesammelte Saft in Leinöl getaucht, während er in Bengalen durch blofses Aus-

setzen an die Luft im Schatten auf die nöthige Consistenz gebracht wird, während zugleich alle Flüssigkeit, die sich abscheidet, gesammelt und, wie schon erwähnt, zur Bereitung des Lewah benutzt wird.

In Bezug auf die Gestaltung des Verhältnisses der Alkaloïde im Opium bei verschiedener Behandlung stellte ich einige Versuche an, in welchen ich, mit Uebergehung der übrigen Bestandtheile des Opiums, nur den Gehalt an Morphium und Narcotin bestimmte. Ich nahm dazu frischen, im Februar 1850 gesammelten Mohnsaft, von dem das Pussewah nicht getrennt wurde. Zu Versuch I dienten 2000 Grains frisch gesammelter Saft, der an dem Tage des Sammelns untersucht wurde. Für den Versuch II wurde der Saft einer Temperatur von 96° ausgesetzt, bis er etwa die Standard-Consistenz erreicht hatte, und dann 1000 Grains davon analysirt. Für die Analyse III wurde der frische Saft am 23. Februar in eine offene Porcellanschale gebracht und bisweilen mit einem Glasstabe umgerührt, bis er fest geworden war, ohne dafs der Pussewah weggenommen wurde. Am 7. Mai hatte er die Consistenz von 90,3 pC. erreicht. Die Analysen gaben folgende Resultate :

	I.	II.	III.
Morphium	11,1 Grains	24,9 Grains	26,1 Grains
Narcotin	32,7 „	30,9 „	32,8 „
Andere in Alkohol lösliche Stoffe, Codeïn, Narceïn, Meconsäure, Harz, etc.	521,0 „	546,7 „	630,4 „
In Alkohol unlösliche Stoffe, Lignin, Cautschuck, etc.	225,2 „	215,0 „	213,7 „
Wasser und bei 93°C. flüchtige Bestandtheile . .	1210,0 „	182,5 „	97,0 „
	2000,0	1000,0	1000,0.

Wenn man diese Resultate, mit Hinweglassung des Wassers und der bei 93° flüchtigen Substanzen, auf 100 Theile berechnet, so erhält man folgende Uebersicht:

	I.	II.	III.
Morphium	1,405	3,061	2,890
Narcotin	4,012	3,795	3,632
In Alkohol lösliche Stoffe . .	65,949	66,874	69,811
In Alkohol unlösliche Stoffe .	28,506	26,301	23,665
	99,872	100,031	99,998

Die Resultate der Analysen stimmen im Allgemeinen ziemlich genau überein, mit Ausnahme der Alkaloïde im Versuche I, bei welchem der ganz frische Saft genommen wurde. Hier ist die Quantität des gefundenen Morphiums aufserordentlich klein, dagegen die des Narcotins gröfser, als bei den beiden anderen Versuchen. Es liefse sich hier die Vermuthung hegen, dafs das Narcotin während der Analyse, oder durch die Veränderungen, welche der Saft nach dem Einsammeln erleidet, durch Abgabe eines Theiles seines Kohlenstoffes, Wasserstoffes und Sauerstoffes in Morphium umgewandelt werden könne. Diese Hypothese würde übrigens einer Reihe von sorgfältigen Experimenten bedürfen, welche sich mit allen Bestandtheilen des Opiums, vom Tage des Einsammelns an, bis zu dem Zeitpunkt, wo alle fermentative Thätigkeit aufhört, was erst der Fall ist, wenn das Opium eine gewisse Consistenz erreicht hat, beschäftigen müfsten. Die Resultate des Versuchs II sind in so fern von Interesse, als sie zeigen, dafs die Anwendung der Hitze, um dem Opium schnell die nöthige Consistenz zu geben, seiner Güte als Narcoticum keinen Eintrag thut, indem es im Gegentheile dieselbe zu erhöhen scheint.

Es ist bereits erwähnt worden, dafs die Pflanzer bei der Bearbeitung des Opiums die flüssige Portion, welche die löslichsten Bestandtheile des Opiums in Thau oder aus der

Atmosphäre absorbirter Feuchtigkeit gelöst enthält, und Pussewah genannt wird, abfliefsen lassen. Das Pussewah wird in Quantitäten von vielen Gallons auf einmal nach der Factorei gebracht, und kommt in allen Consistenzen, von der einer hellen Flüssigkeit bis zu Syrupdicke vor.

Das frisch gesammelte Pussewah ist eine dunkle, einem starken Kaffeaufgufs ähnliche Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen Geruch besitzt. Es röthet Lackmuspapier stark; mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd giebt es einen sehr reichlichen grauen Niederschlag (meconsaures Bleioxyd); eine ähnliche Fällung erhält man mit Kalkwasser. Mit Ammoniak erhält man einen Niederschlag von grauer Farbe, der bald gleichförmig schwarz wird; eine starke Verdünnung mit Wasser verursacht ebenfalls einen tief braunen Niederschlag. Ich fand das specifische Gewicht des frisch gesammelten Pussewahs bei einer Temperatur von 28° = 1,120, und 100 Grm. Pussewah gaben beim Verdampfen zur Trockne einen braungelben Rückstand, der einen dem erhitzten pix burgundica ähnlichen Geruch besafs. Wird das Pussewah auf etwa ein Drittheil seines anfänglichen Volums concentrirt, so nimmt es Syrupconsistenz an, und bei weiterem Eindampfen wird es allmälig fest. Während der heifsen und trockenen Monate erlangt dieser Rückstand die Härte eines Harzes, wird bröcklich und besitzt auch einen harzähnlichen Bruch, allein wenn das Wetter feucht wird, nimmt er schnell Feuchtigkeit aus der Atmosphäre auf, wird so schwarz wie Gagat und glänzend, und nimmt die Consistenz des Schusterpechs an. Das Pussewah enthält, wie sich auch voraussetzen läfst, einige der wichtigsten Bestandtheile des Opiums, hauptsächlich Meconsäure, Harz, Morphium und Narcotin. Aus 500 Grains festen Pussewahs, die beim Verdampfen zur Trockne 88,9 Grains Rückstand hinterliefsen, erhielt ich 12 Grains reines Narcotin. Von Morphium fand ich nur eine Spur, allein ich

glaube, diesen Mangel einem ungünstigen Zufalle bei der Analyse zuschreiben zu müssen, da ich bei einer zweiten Analyse von 500 Grains festen Pussewahs, die 85,5 Grains Rückstand gaben, 10,6 Grains Morphium und 16,9 Grains Narcotin erhielt. Um den Einfluſs, welchen die Hinwegnahme des Pussewahs auf die Zusammensetzung des Bengalischen Opiums ausübt, beurtheilen zu können, muſs man die von einer bestimmten Menge Opium gelieferte Quantität Pussewah etwas genauer zu bestimmen suchen. In der Hauptfactorei der Agentur Benares wurden im Jahre 1849—50 auf 18191 Maunds (14 Maunds = 10 Ctnr.) Opium 100 Maunds Pussewah eingeliefert; dies macht auf 182 Maunds Opium 1 Maund Pussewah, der durchschnittlich etwa 50 pC. feste Substanz enthielt. Hierbei ist aufserdem in Betracht zu ziehen, daſs dieses Pussewah, obgleich es von dem Opium abgeschieden wird, dadurch noch keineswegs verloren geht, indem es zur Bildung der Hüllen für die Brode benutzt wird, und da die Chinesen zum Behufe des Rauchens einen wässerigen Auszug aus den Broden machen, so werden alle Bestandtheile des Pussewah durch das Kochen der Hüllen in Wasser, wie man es in China zu thun pflegt, wieder nutzbar gemacht.

Berichtigungen.

Bd. LXXXI, S. 362 ist in den Ueberschriften der Tabelle zu lesen :

Gewicht des lufttrockenen		statt	Gewicht des lufttrockenen	
Korns	Strohs		Strohs	Korns

Bd. LXXXII, S. 21, Z. 3 v. u. l. „schwefflige Säure“ st. „Schwefelsäure.“

„ „ S. 22, Z. 8 v. u. lies „Füllung“ statt „Fällung.“

„ „ S. 217, Z. 10 bis 14 v. u. ist von den in dieser Uebersicht den Formeln vorgesetzten Zahlen 5) ganz zu streichen, und 1), 2), 3) und 4) dagegen in 2), 3), 4) und 5) zu verwandeln.

„ „ S. 225, Z. 6 v. u. lies „seiner ganzen Quantität“ statt „seiner Quantität.“

„ LXXXIII, S. 7, Z. 11 v. o. lies „zahlreiche“ statt „zahl-.“

„ „ S. 40, Z. 7 v. u. lies „Zunge“ statt „Zeuge.“

„ „ S. 302, Z. 2 v. o. lies »Ammoniakobaltsalzen« statt „Ammoniaksalzen.“

„ LXXXIV, S. 20, Z. 5 v. u. lies „0,0635“ statt „0,1001.“

„ „ S. 24, Z. 4 v. u. lies „0,0868“ statt „0,868.“

„ „ S. 26, Z. 6 v. o. lies »nur“ statt „nun.“

„ „ S. 27, Z. 2 v. u. lies „das“ statt „den.“

„ „ S. 28, Z. 6 v. u. ist zuzufügen „ausgedrückt.“

„ „ S. 29, Z. 6 v. o. lies „Baryt“ statt »schwefelsauren Baryt.“

„ „ S. 32, Z. 19 v. o. lies „einleitet“ statt „begleitet.“

„ „ S. 56, Z. 9 ff. sind die Bezeichnungen positiv und negativ gegen einander zu wechseln.

„ „ S. 203, Z. 9 v. o. lies »Natron“ statt „Kali.“

„ „ S. 219, Z. 10 v. o. lies „heifsem“ statt »kaltem.«

„ „ S. 229, Z. 10 v. o. lies „CoO“ statt „NiO.“

„ „ S. 270, Z. 10 v. o. lies »3 HgCl« statt »HgCl.“

Register

über

Band LXXXI, LXXXII, LXXXIII und LXXXIV (der neuen Reihe Band V, VI, VII und VIII)

oder

Jahrgang 1852 der Annalen.

Sachregister.

A.

Aceton, über das Verhalten desselben zu Aetzkalk, von Völckel LXXXII, 63.

Acetstannäthyl, untersucht von Löwig LXXXIV, 325.

Aepfelsäure, Untersuchungen über dieselbe von Pasteur LXXXII, 324.

Aethalnatrium, untersucht von Fridau LXXXIII, 20.

Aethalon, über dasselbe, von Piria LXXXII, 249.

Aethalsäure, untersucht von Heintz LXXXIV, 305.

Aether, über die Bildung desselben, von Williamson LXXXI, 73.

Aethermekonsäure, untersucht von How LXXXIII, 358.

Aethstannäthyl, untersucht von Löwig LXXXIV, 330.

Aethylamin, über einige neue Doppelsalze, von Reckenschuſs LXXXIII, 343; über die Einwirkung auf Senföl, von Hinterberger LXXXIII, 346.

Aethylamin-Queckailbercyanid, untersucht von Kohl und Swoboda LXXXIII, 342.

Aethyl-Amylat, untersucht von Williamson LXXXI, 79.

Aethyl-Bioxysulfocarbonat, über einige Zersetzungsproducte desselben, von Debus LXXXII, 253.

Aethylchlorür vgl. Chloräthyl.

Aethyl-Methylat, untersucht von Williamson LXXXI, 77.

Alizarin, untersucht von Schunck LXXXI, 347.

Alkalien, indirecte Bestimmung derselben neben Magnesia, von List LXXXI, 117; Umwandlung der schwefelsauren in Chlormetalle, nach H. Rose LXXXIV, 373.

Alkaloïde, vgl. Basen, organische.

Alkohol, Einwirkung der Rothglühhitze darauf, von Berthelot LXXXI, 108; Einwirkung von Säuren, Hitze u. a., untersucht von Berthelot LXXXIII, 107.

Allophans. Aethyloxyd, untersucht von Debus LXXXII, 256.

Amide, über die Verbindungen einiger, von Dessaignes LXXXII, 231.
Ammoniak, über die Zersetzung desselben durch Hitze, nach Bonet y Bonfill LXXXIV, 236; über die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ammoniak und Ammoniakverbindungen n. Hirzel LXXXIV, 258.
Ammoniakobaltsalze, untersucht von Fremy LXXXIII, 233.
Amygdalin, über das Vorkommen desselben, von Wicke LXXXI, 241.
Amyl-Aethylat, untersucht von Williamson LXXXI, 79.
Amyl-Bioxysulfocarbonat, über die Einwirkung des Ammoniaks darauf, nach Johnson LXXXIV, 336.
Anhydrit, künstlich krystallisirt dargestellt von Manrofs LXXXII, 352.
Anilin, über die Einwirkung desselben auf ätherisches Senföl, nach Zinin LXXXIV, 348.
Anthropinsäure, untersucht von Heintz LXXXIV, 303.
Antimon, Erkennung neben Zinn u. Arsen, nach Bloxam LXXXIII, 180; nach Ansell LXXXIV, 375.
Antimonsaure Salze, Untersuchungen darüber von Heffter LXXXIV, 241.
Apatit, künstlich krystallisirt dargestellt von Manrofs LXXXII, 353.
Arbutin, untersucht v. Kawalier LXXXII, 241; LXXXIV, 357.
Arctostaphylos uva ursi, Untersuchung der Blätter v. Kawalier LXXXII, 241; LXXXIV, 356.
Arctuveïn, untersucht v. Kawalier LXXXIV, 359.
Arctuvin, untersucht v. Kawalier LXXXII, 241; LXXXIV, 358.
Arsen, Erkennung neben Zinn und Antimon, n. Bloxam LXXXIII, 180; nach Ansell LXXXIV, 375; neben Antimon, nach A. W. Hofmann LXXXIV, 376; neues Verfahren, es von organischen Substanzen abzuscheiden, nach Schneider LXXXIV, 377.
Arsenigsaure Salze, über neue, von Girard LXXXIV, 254.
Asparagin, Verbindungen desselben, untersucht von Dessaignes LXXXII, 237.
Asparaginsäure, Untersuchungen über dieselbe von Pasteur LXXXII, 324; von Dessaignes LXXXIII, 83.
Aspirator, über einen einfachen, von M. W. Johnson LXXXI, 330.
Atomgewichte, Bemerkungen über die der einfachen Körper, von Erdmann LXXXII, 66.
Ausdehnung einiger fester Körper, untersucht v. H. Kopp LXXXI, 1.

B.

Basen, organische, über Quecksilberverbindungen derselben, von Hinterberger LXXXII, 311; Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur, untersucht von Reynoso LXXXIII, 108; Bildung der Aethylbasen durch Chlorammonium, untersucht von Berthelot LXXXIII, 109; über die Einwirkung der organischen Basen auf ätherisches Senföl, nach Zinin LXXXIV, 346; über die Einwirkung der Wurtz'schen flüchtigen Basen auf Senföl, von Hinterberger LXXXIII, 346; über die Auffindung und Erkennung der organischen Basen in Vergiftungsfällen, nach Stas LXXXIV, 379.
Basen, stärkere, Verhalten zu Kohlensäure und Wasser in der Hitze, nach H. Rose LXXXIV, 215.
Benzamid, Verbindungen desselben, untersucht von Dessaignes LXXXII, 234.
Benzoësäure, wasserfreie, untersucht von Gerhardt LXXXII, 129.
Benzoësäure-Cuminsäure (Benzoësäure-Cuminat), untersucht von Gerhardt LXXXIII, 114.
Benzoësäure-Essigsäure (Benzoësäure-Acetat) vgl. Essigsäure-Benzoësäure.

Benzoësäure - Zimmtsäure (Benzoësäure - Cinnamat) untersucht von Gerhardt LXXXIII, 114.
Berberin, über das Vorkommen in dem Columboholz von Ceylon (Menispermum fenestratum), von Perrins LXXXIII, 276.
Berberin - Quecksilberchlorid, untersucht von Hinterberger LXXXII, 314.
Berberin - Quecksilbercyanid, untersucht von Kohl und Swoboda LXXXIII, 340.
Bezoarsäure, Untersuchungen darüber, v. Goebel LXXXIII, 280.
Bicetylophenilamin, untersucht von Fridau LXXXIII, 31.
Bier, über die angebliche Verfälschung des bitteren mit Strychnin, von Th. Graham und A. W. Hofmann LXXXIII, 39.
Bismäthyl, vgl. Wismuthäthyl.
Blei, über die Bestimmung desselben auf maſsanalytischem Wege, von H. Schwarz LXXXIV, 92; über die Gewinnung desselben aus dem schwefels. Bleioxyd, von Völckel LXXXII, 64.
Bleigelb, vgl. Gelbbleierz.
Blut von Limulus Cyclops, Untersuchung der Asche, von Genth LXXXI, 68.
Borsäure, Verhalten des Wassers gegen die Borsäure in bors. Salzen, nach H. Rose LXXXIV, 216; Verbindungen von Borsäure und Wasser mit verschiedenen Basen, nach H. Rose LXXXIV, 217 ff.
Brenzcatechin, identisch mit Brenzmoringerbsäure, nach R. Wagner LXXXIV, 286.
Brenzmoringerbsäure, untersucht v. R. Wagner LXXXIV, 286.
Bromkomensäure, untersucht von How LXXXIII, 356.
Brompyromekonsäure, untersucht v. J. Brown LXXXIV, 41.
Brucin - Quecksilberchlorid, untersucht v. Hinterberger LXXXII, 313.
Buche, Zusammensetzung der Asche derselben, nach Vonhausen LXXXII, 185.
Butyramid, Verbindungen desselben untersucht von Dessaignes LXXXII, 234.

C.

Caffeïn - Quecksilberchlorid, untersucht v. Hinterberger LXXXII, 316.
Caffeïn - Quecksilbercyanid, untersucht von Kohl und Swoboda LXXXIII, 341.
Calluna vulgaris, Untersuchung derselben nach Rochleder LXXXIV, 354.
Callutannsäure, untersucht von Rochleder LXXXIV, 354.
Calluxanthin, untersucht v. Rochleder LXXXIV, 355.
Capparis spinosa, Untersuchung der Blüthenknospen, v. Rochleder und Hlasiwetz LXXXII, 197.
Carbostyril, untersucht von Chiozza LXXXIII, 119.
Cement von Athen u. vom Piraeus, untersucht von Pauli LXXXIII, 93.
Centrifugalkraft, über die Anwendung derselben im chemischen Laboratorium, v. Babo LXXXII, 301.
Ceroxyde, über die Trennung derselben von Eisen, v. C. Schmidt LXXXIII, 329.
Cetylaldehyd, untersucht v. Fridau LXXXIII, 23.
Cetylbromür, untersucht v. Fridau LXXXIII, 15.
Cetyljodür, untersucht von Fridau LXXXIII, 9.
Cetylophenylamin, untersucht von Fridau LXXXIII, 29.
Cetyloxyd, untersucht von Fridau LXXXIII, 22.
Cetylreihe, Beiträge zur Kenntniſs derselben, v. Fridau LXXXIII, 1.
Cetylsulfür, untersucht v. Fridau LXXXIII, 16.
Chemie, die organische, in ihrer Anwendung auf Parfumerie, von A. W. Hofmann LXXXI, 87.
Chinidin, Untersuchung desselben von Leers LXXXII, 147.
Chininsalz, über die polarisirenden Eigenschaften eines neuen, von Herapath LXXXIV, 149.

Chloräthyl, über die Hervorbringung der Substitutionsproducte durch Chlor und ein daraus bestehendes pharmaceutisches Präparat, von Wiggers LXXXII, 217.
Chlorarsen, untersucht von Penny und Wallace LXXXIV, 255.
Chorsilber, Löslichkeit in salpetersaurem Quecksilberoxyd, von Liebig LXXXI, 128; galvanische Zersetzung desselben nach Brunner LXXXIV, 280.
Chlorvaleryl, untersucht von Chiozza LXXXIV, 107.
Chlorzinn (Zweifach-), über dasselbe und einige Verbindungen, von Casselmann LXXXIII, 257.
Chroms. Kali, Doppelsalz desselben mit Cyanquecksilber, untersucht von Rammelsberg LXXXIV, 281.
Citracartsäure, untersucht von Baup LXXXI, 97.
Citraconsäure, über einige Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf dieselbe, von Baup LXXXI, 96.
Citrobianil, untersucht von Pebal LXXXII, 87.
Citrobianilsäure, untersucht von Pebal LXXXII, 89.
Citromonanilsäure, untersucht von Pebal LXXXII, 92.
Citronanilid, untersucht v. Pebal LXXXII, 86.
Citronsäure, über die Constitution derselben, v. Pebal LXXXII, 78.
Citrons. Kalk, über die Zersetzung desselben durch faulenden Käse, nach How LXXXIV, 287.
Cocinon, untersucht von Delffs LXXXIV, 289.
Cölestin, künstlich krystallisirt dargestellt von Manrofs LXXXII, 350.
Corianderöl, untersucht von Kawalier LXXXIV, 351.
Cuminsäure, wasserfreie, untersucht von Gerhardt LXXXIII, 114.
Cuminsäure - Benzoësäure (Cuminsäure-Benzoat), vgl. Benzoësäure-Cuminsäure.
Cuminsäure - Essigsäure (Cuminsäure-Acetat), vgl. Essigsäure-Cuminsäure.
Cumyl, untersucht von Chiozza LXXXIV, 103.
Cyanquecksilber, über einige Doppelsalze desselben, von Kohl u. Swoboda LXXXIII, 339; Doppelsalz desselben mit chromsaurem Kali, untersucht von Rammelsberg LXXXIV, 281.

D.

Daucus Carota, über den Zuckergehalt, das Alkohol- und Nähräquivalent derselben, von C. Schmidt LXXXIII, 325.
Diäthermekonsäure, untersucht von How LXXXIII, 370.
Diamagnetismus, Untersuchungen von W. Weber LXXXIV, 180, von Feilitzsch LXXXIV, 196.
Dibenzoylimid, untersucht v. Robson LXXXI, 122.
Diopsid als krystallinisches Hüttenproduct, v. Hausmann LXXXI, 219.
Diplatosammonium, über neue Doppelchloride desselben, n. Buckton LXXXIV, 270.
Donarium, Untersuchungen über die Identität mit Thorium, von Damour LXXXIV, 237, von Berlin LXXXIV, 236, v. Bergemann LXXXIV, 239.

E.

Eichelzucker, untersucht von Dessaignes LXXXI, 103 (vergl. Quercit).
Eisen, über die Gestaltungszustände desselben, nach J. N. Fuchs LXXXIV, 257.
Eisenoxyd, quantitative Scheidung desselben von Eisenoxydul, nach Scheerer LXXXIV, 374.
Elaylstannäthyl, untersucht von Löwig LXXXIV, 323.
Electricität: zur Berührungselectricität, v. H. Buff LXXXIII, 249.
Erica vulgaris, Untersuchung derselben, n. Rochleder LXXXIV, 354.
Ericineae, über die Pflanzen aus

dieser Familie, nach Rochleder LXXXIV, 368.
Ericinol, untersucht v. Kawalier LXXXIV, 360; von Willigk LXXXIV, 366.
Ericolin, untersucht von Rochleder u. R. Schwarz LXXXIV, 368.
Essigmutter, über die Natur und die chemischen Wirkungen derselben, von R. D. Thomson LXXXIII, 89.
Essigsäure, Gewinnung von reiner aus dem Holzessig, v. Völckel LXXXII, 49; Darstellung derselben aus Branntweinessig, von Völckel LXXXII, 60; Einwirkung der Rothglühhitze darauf, von Berthelot LXXXI, 108; wasserfreie, untersucht von Gerhardt LXXXII, 130. 131.
Essigsäure-Benzoësäure (Essigsäure-Benzoat), untersucht von Gerhardt LXXXIII, 113.
Essigsäure-Cuminsäure (Essigsäure-Cuminat), untersucht von Gerhardt LXXXIII, 114.

F.

Federn, über die Zersetzungsproducte derselben mit verdünnter Schwefelsäure, von Leyer und Köller LXXXIII, 332.
Fettaminsäure, untersucht von Rowney LXXXII, 125.
Fette, über isomere Modificationen derselben, n. Duffy LXXXIV, 291 (vgl. Menschenfett, Hammelfett, Stearin).
Fettsäureäther, über d. Einwirkung des Ammoniaks auf denselben, von Rowney LXXXII, 123.
Flachsbau, zur Statik desselben, v. C. Schmidt LXXXIII, 321.
Fleisch, Analyse der Asche von Ochsenfleisch und von Schinken, von Thiel LXXXI, 370; von ungesalzenem Schweinefleisch, von Echevarria LXXXI, 373.
Fluorantimon, salzartige Verbindungen desselben untersucht von Flückiger LXXXIV, 248.
Fumaramid, Verbindungen desselben untersucht v. Dessaignes LXXXII, 233.
Fuskobaltiaksalze, untersucht von Fremy LXXXIII, 294.

G.

Galitannsäure, untersucht von R. Schwarz LXXXIII, 58.
Galium verum und Galium aparine, Untersuchung des Krautes von R. Schwarz LXXXIII, 57.
Gasbereitung, Beiträge zur Kenntnifs des Processes derselben, von Frankland LXXXII, 1.
Gaslampe für Laboratorien, von A. W. Hofmann LXXXI, 226.
Gaspipette, von Pauli LXXXIII, 95.
Gelbbleierz als krystallinisches Hüttenproduct, von Hausmann LXXXI, 219; künstlich krystallisirt dargestellt von Manrofs LXXXII, 358; Verarbeitung zu Molybdänpräparaten, n. Elbers LXXXIII, 215; nach Buchner LXXXIII, 320.
Gelbholz, über die Farbstoffe desselben, n. R. Wagner LXXXIV, 285.
Gerbsäure, über die Constitution derselben, v. Strecker LXXXI, 247; über die Einwirkung von schwefligs. Ammoniak, nach A. u. W. Knop LXXXIV, 283.
Gerste, über die Vegetation derselben in künstlicher Ackererde LXXXI, 355.
Gewebe, elastisches, Beiträge zur Kenntnifs desselben, von Zollikofer LXXXII, 162.
Glas, über Krystalle darin, nach Leydolt LXXXIV, 240.
Glimmer, über eine neue Zwillingsbildung desselben, von Ettling LXXXII, 337.
Globulin, über die Zersetzungsproducte desselben mit verdünnter Schwefelsäure, von Leyer und Köller LXXXIII, 332.
Glycocoll, Verbindungen desselben untersucht von Dessaignes LXXXII, 235.

H.

Haare, über die Zersetzungsproducte derselben mit verdünnter Schwefelsäure, von Leyer und Köller LXXXIII, 332.
Hämatin, über die Zersetzungsproducte desselben mit verdünnter Schwefelsäure, von Leyer und Köller LXXXIII, 332.
Hammelfett, untersucht v. Heintz LXXXIV, 297.
Harnstoff, über das Vorkommen desselben im Harn der Kröte, v. Hauts LXXXIV, 127; Verbindungen desselben untersucht v. Dessaignes LXXXII, 232.
Hefe, Analyse von solcher durch R. D. Thomson LXXXII, 372; Quantität derselben, die bei der Brodbereitung verbraucht wird LXXXII, 371.
Helix pomatia, Analyse des Gehäuses, von Joy LXXXII, 365.
Holzgeist, Darst. von reinem, nach Wöhler LXXXI 376; Einwirkung von Hitze u. a., untersucht von Berthelot LXXXIII, 108.
Homolactinsäure, untersucht von Cloëz LXXXIV, 283.

I.

Ingweröl, flüchtiges, untersucht v. Papousek LXXXIV, 352.
Inosit, über denselben, von Scherer LXXXI, 375.
Ipomsäure, untersucht von Mayer LXXXIII, 145.
Iridiumsalz, über ein neues, von Karmrodt und Uhrlaub LXXXI, 120.
Iridiumverbindungen, über einige neue, n. Skoblikoff LXXXIV, 275.

J.

Jalappaharz, untersucht v. Mayer LXXXIII, 121.
Jodstickstoff, über die Zusammensetzung desselben, von Bunsen LXXXIV, 1.
Jodwasserstoffsäure, directe Bildung n. Corenwinder LXXXIV, 225.

K.

Kaffeebohnen, Notiz über dieselben von Rochleder LXXXII, 194.
Kapern, Untersuchung derselben v. Rochleder und Hlasiwetz LXXXII, 197.
Kiefer, Zusammensetzung d. Asche, n. Vonhausen LXXXII, 185.
Kieselsäure, über die Löslichkeit und den Hydratzustand derselben, von J. Fuchs LXXXII, 119.
Knallquecksilber, über eine neue Säure aus der Mutterlauge desselben, nach Cloëz LXXXIV, 282.
Kobalt, Untersuchungen darüber, v. Fremy LXXXIII, 227. 289.
Kobaltoxydul, untersucht v. Fremy LXXXIII, 229.
Kohlensäure, Verbindungen der Kohlensäure u. des Wassers mit Zinkoxyd LXXXIV, 210, mit Cadmiumoxyd 212, n. H. Rose; über kohlens. Silberoxyd, nach H. Rose LXXXIV, 214; über kohlensaure Salze (Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Zinkoxyd, Zinnoxydul, Ammoniakdoppelsalze u. a.) nach Deville LXXXIV, 228; Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure, v. Schaffner LXXXII, 335.
Komenaminsäure, untersucht von How LXXXIII, 353.
Krapp, Untersuchung der Wurzel, von Schunck LXXXI, 336, von Rochleder LXXXII, 205; Untersuchung der Blätter, von Willigk LXXXII, 339.
Kühlröhren, über das Anfressen d. zinnernen in kupfernen Kühltonnen, von Fr. A. Wolff LXXXI, 374.
Kupfer, über d. Bestimmung desselben auf maßanalytischem Wege, von H. Schwarz LXXXIV, 84.

L.

Laurostearon, untersucht v. Overbeck LXXXIV, 290.
Leditannsäure, untersucht von Willigk LXXXIV, 364, von

Rochleder und R. Schwarz LXXXIV, 367.
Ledixanthin, untersucht von Willigk LXXXIV, 365.
Ledum palustre, Untersuchung der Blätter, n. Willigk LXXXIV, 363; nach Rochleder und R. Schwarz LXXXIV, 366.
Leucin, Darstellung aus dem elastischen Gewebe, nach Zollikofer LXXXII, 174.
Licht, über die Drehung der Polarisationsebene durch chemische Verbindungen, nach Pasteur LXXXIV, 157, durch verschiedene Lösungen, nach Biot LXXXIV, 160.
Luft, Zusammensetzung der atmosphärischen, nach Regnault LXXXIV, 207.
Lungenparenchym, über eine eigenthümliche Säure aus demselben, von Verdeil LXXXI, 334.
Luteokobaltiaksalze, untersucht von Fremy LXXXIII, 289.
Lycopodium chamaecyparissus und clavatum, Untersuchung d. Asche derselben, von Aderholdt LXXXII, 111.

M.

Magnesia, indirecte Bestimmung derselben neben Alkalien, von List LXXXI, 117.
Magnesium, über die Darstellung desselben auf electrolytischem Wege, von Bunsen LXXXII, 137.
Mannit, Wiederherstellung aus Nitromannit, von Dessaignes LXXXI, 251.
Margarinsäure, untersucht von Heintz LXXXIV, 303.
Mekonamidsäure, untersucht von How LXXXIII, 363.
Mekonsäure und davon sich ableitende Verbindungen, untersucht von How LXXXIII, 350.
Mellithsaure Salze, über einige neue, von Karmrodt LXXXI, 164.
Menschenfett, untersucht v. Heintz LXXXIV, 305.
Metalbumin, über dasselbe, v. Scherer LXXXII, 135.
Metalle, Reductionen durch Phosphor und Schwefel, von Wicke LXXXII, 145.
Meteoreisen, über den passiven Zustand desselben, von Wöhler LXXXII, 248; Untersuchung von Meteoreisen von unbekanntem Ursprung, von Wöhler LXXXI, 252; Untersuchung des Meteoreisens von Rasgatà, von Wöhler LXXXII, 243; Analysen von Meteoreisen von verschiedenen Fundorten, von W. S. Clark LXXXII, 367.
Methyläthercamphersäure, untersucht v. Heintz LXXXIV, 307.
Methyl-Aethylat, untersucht von Williamson LXXXI, 77.
Methylalkohol, vergl. Holzgeist.
Methstannäthyl, untersucht von Löwig LXXXIV, 327.
Metylenstannäthyl, untersucht von Löwig LXXXIV, 322.
Milchsäureäther, über denselben, v. Strecker LXXXI, 247.
Mineralien, Versuche über d. künstliche Erzeugung krystallisirter, von Manrofs LXXXII, 348; künstliche Nachbildung krystallisirter, n. Becquerel LXXXIV, 199.
Mineralwasser, über die Analyse magnesiahaltiger, v. Tillmanns LXXXI, 369; Untersuchung d. Schwefelquelle zu Weilbach im Herzogthum Nassau, von Will LXXXI, 93; über die äufseren und inneren Verhältnisse d. gasreichen Thermen zu Nauheim, von C. Bromeis LXXXI, 129; Untersuchung der Mineralwasser zu Wiesbaden und Ems, von Fresenius LXXXII, 249; Untersuchung des Mineralwassers zu Schlangenbad, v. Fresenius LXXXIII, 252.
Mohrrübe, vergl. Daucus Carota.
Molybdänsäure, Darstellung aus Gelbbleierz, n. Elbers LXXXIII, 215.
Molybdänverbindungen, über d. Darstellung derselben aus d. Gelbbleierz, v. Buchner LXXXIII, 320.
Münzen der Alten, untersucht von J. A. Phillips LXXXI, 206.

Myriston, untersucht v. Overbeck LXXXIV, 290.

N.

Naphtalidin, über die Einwirkung desselben auf ätherisches Senföl, nach Zinin LXXXIV, 346.
Narcotin-Quecksilberchlorid, untersucht von Hinterberger LXXXII, 311.
Narwalzahn, Analyse desselben, v. Joy LXXXII, 365.
Nitroweinsäure, über dieselbe und eine sich davon ableitende Säure, v. Dessaignes LXXXII, 362.
Nitrozimmtsäure, über die Einwirkung des Schwefelammoniums, von Chiozza LXXXIII, 117.

O.

Oelsäure des Hammelfetts, untersucht von Heintz LXXXIV, 298.
Opianin, untersucht von Hinterberger LXXXII, 319.
Opium, über die Cultur und Bereitung desselben, nach Eatwell LXXXIV, 385.
Orangit, untersucht von Damour LXXXIV, 237; von Berlin LXXXIV, 238.
Osmiumsäure, über die Einwirkung derselben auf organische Substanzen, nach Buttlerow LXXXIV, 278.
Oxalsaures Aethyloxyd, über die Bildung desselben bei Darstellung von Aldehyd-Ammoniak, von C. Schmidt LXXXIII, 330.
Oxamid, über die Bildung desselben bei Darstellung von Aldehyd-Ammoniak, von C. Schmidt LXXXIII, 330; Verbindungen desselben, untersucht von Dessaignes LXXXII, 233.
Oxykobaltiaksalze, untersucht von Fremy LXXXIII, 240.
Oxyphensäure, untersucht von R. Wagner LXXXIV, 286.
Oxysulfocyans. Aethyloxyd, untersucht von Debus LXXXII, 279.
Ozon, Untersuchungen darüber von Fremy und E. Becquerel LXXXIV, 203.

P.

Palmitinsäure aus Hammelfett, untersucht von Heintz LXXXIV, 304.
Paralbumin, über dasselbe, von Scherer LXXXII, 135.
Parfümerie, Anwendung der organischen Chemie auf dieselbe, von A. W. Hofmann LXXXI, 87.
Pflanzen: über das Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen, von Schlofsberger LXXXI, 172; über die natürliche Familie der Rubiaceae, von Rochleder LXXXIII, 64; zur Physiologie der Spiräen, v. Wicke LXXXIII, 175; über die Pflanzen aus der Familie d. Ericineae, nach Rochleder LXXXIV, 368.
Phosphorsaure Salze, Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur, untersucht von Reynoso LXXXIII, 99.
Photographie, Untersuchungen von Bingham LXXXIV, 173, Martin LXXXIV, 176, Bouet und Mante LXXXIV, 176, Niépce de Saint-Victor LXXXIV, 177. 179.
Phycinsäure, untersucht v. Lamy LXXXIV, 369.
Phycit, untersucht von Lamy LXXXIV, 371.
Piperidin, untersucht v. Cahours LXXXIV, 342, von Anderson LXXXIV, 345.
Piperin, über die Einwirkung von Alkalien, n. Cahours LXXXIV, 342; Einwirkung von Salpetersäure, n. Anderson LXXXIV, 345.
Populin, über dasselbe, von Piria LXXXI, 245.
Propylamin, über das Vorkommen desselben in Chenopodium vulvaria, von Dessaignes LXXXI, 106; über einige neue Doppelsalze, von Reckenschufs LXXXIII, 343.

Protococcus vulgaris, untersucht von Lamy LXXXIV, 369.
Pyromekonsäure, über einige Salze und Zersetzungsproducte derselben, von J. Brown LXXXIV, 32.
Pyromorphit, künstlich krystallisirt dargest. von Manrofs LXXXII, 355.

Q.

Quecksilberoxyd, über die Einwirkung desselben auf Ammoniak und Ammoniakverbindungen, nach Hirzel LXXXIV, 258.
Quercit (vgl. Eichelzucker), Wiederherstellung aus Nitroquercit, von Dessaignes LXXXI, 251.

R.

Radicale, Untersuchungen über die sauerstoffhaltigen, von Chiozza LXXXIV, 102.
Rasenerz, analysirt von H. L. Buff LXXXIII, 376.
Rhodeoretin, untersucht von Mayer LXXXIII, 123.
Rhodeoretinolsäure, untersucht von Mayer LXXXIII, 133.
Rhodeoretinsäure, untersucht von Mayer LXXXIII, 126.
Rhododendron ferrugineum, Untersuchung der Blätter nach R. Schwarz LXXXIV, 361.
Rhodotannsäure, untersucht von R. Schwarz LXXXIV, 361.
Rhodoxanthin, untersucht von R. Schwarz LXXXIV, 362.
Roheisen, analysirt von H. L. Buff LXXXIII, 376.
Roseokobaltiaksalze, untersucht von Fremy LXXXIII, 301.
Rothbleierz, künstlich krystallisirt dargestellt von Manrofs LXXXII, 359.
Rubia tinctorum, vergl. Krapp.
Rubiaceae, über die natürliche Familie derselben, von Rochleder LXXXIII, 64.
Rubian, über dasselbe und seine Zersetzungsproducte, von Schunck LXXXI, 336; über dasselbe, von Rochleder LXXXII, 215.
Rubianin, untersucht von Schunck LXXXI, 351.
Rubichlorsäure, untersucht von Willigk LXXXII, 345.
Rubiretin, untersucht von Schunck LXXXI, 350.
Rubitannsäure, untersucht von Willigk LXXXII, 340.

S.

Säure, über eine eigenthümliche aus dem Lungenparenchym, von Verdeil LXXXI, 334.
Säuren, über wasserfreie organische, von Gerhardt LXXXII, 127; über Benzoësäure-Essigsäure, Cuminsäure-Essigsäure, Benzoësäure-Zimmtsäure, wasserfreie Cuminsäure u. a., von Gerhardt LXXXIII, 112; über wasserfreie Valeriansäure, von Chiozza LXXXIV, 106.
Salicylsäure, über die Umwandlung derselben zu einfach-gechlorter Benzoësäure, von Chiozza LXXXIII, 317.
Salpetersäure, über die Bildung derselben, nach Bence Jones LXXXII, 368.
Sauerstoff, electrisirter, untersucht von Fremy und E. Becquerel LXXXIV, 207.
Scheelbleierz, künstlich krystallisirt dargestellt von Manrofs LXXXII, 357.
Schwefel, Nachweisung kleiner Mengen, nach Bailey und Dana LXXXI, 180.
Schwefelaluminium, Darstellung nach Fremy LXXXIV, 227.
Schwefelboron, Darstellung nach Fremy LXXXIV, 227.
Schwefelchlorid, über eine neue Verbindung von SCl_3 mit SO_3, nach H. Rose LXXXIV, 235.
Schwefelmagnesium, Darstellung nach Fremy LXXXIV, 227.
Schwefelsäure, über die Bildung derselben aus schwefliger Säure und Sauerstoffgas, von Wöhler LXXXI, 255; über die Bestimmung derselben auf maßanalytischem Wege, von H. Schwarz LXXXIV, 98.
Schwefelsilicium, Darstellung nach Fremy LXXXIV, 227.

Schwefelzinn (Zweifach-), über Verbindungen desselben, von Kühn LXXXIV, 110.
Schwefligsaure Salze von Quecksilberoxyd, nach Péan de Saint-Gilles LXXXIV, 264.
Schwerspath, künstlich krystallisirt dargestellt von Manrofs LXXXII, 349.
Senföl, ätherisches, über die Einwirkung der Wurtz'schen flüchtigen Basen darauf, von Hinterberger LXXXIII, 346; über die Einwirkung desselben auf Naphtalidin, Anilin u. a., nach Zinin LXXXIV, 346.
Sericit, untersucht von List LXXXI, 194.
Silber, Darstellung von reinem aus Chlorsilber, nach Brunner LXXXIV, 280.
Silbersuperoxyd, untersucht von Mahla LXXXII, 289.
Sinäthylamin, untersucht von Hinterberger LXXXIII, 348.
Sinapin, Untersuchungen darüber von Babo und Hirschbrunn LXXXIV, 10.
Sinapinsäure, untersucht von Babo und Hirschbrunn LXXXIV, 19.
Sinkalin, untersucht von Babo und Hirschbrunn LXXXIV, 22.
Soda, Analyse roher, von Unger LXXXI, 289.
Sorbin, untersucht von Pelouze LXXXIII, 47.
Sorbinsäure, untersucht von Pelouze LXXXIII, 53.
Spiräen, zur Physiologie derselben, von Wicke LXXXIII, 175.
Stannäthyl, untersucht von Löwig LXXXIV, 319, von Cahours und Riche LXXXIV, 333.
Stearin, untersucht von Duffy LXXXIV, 291.
Stearinsäure, untersucht von Heintz LXXXIV, 299.
Stethal, untersucht von Heintz LXXXIV, 307.
Stibmethylium, Untersuchungen über dasselbe und seine Verbindungen, von Landolt LXXXIV, 44.
Stickstoffeisen, Bemerkungen darüber von H. L. Buff LXXXIII, 375.
Strychnin-Quecksilbercyanid, untersucht von Kohl und Swoboda LXXXIII, 339.
Succinimid, Verbindungen desselben untersucht von Dessaignes LXXXII, 234.
Sulphostannate, über dieselben, von Kühn LXXXIV, 110.

T.

Tannigenamsäure, untersucht von A. u. W. Knop LXXXIV, 285.
Taunusschiefer, untersucht von List LXXXI, 181. 257.
Telluräthyl, über neue Verbindungen desselben, von Wöhler LXXXIV, 69.
Terpentinöl, Einwirkung von Säuren, Hitze u. a., untersucht von Berthelot LXXXIII, 104; über die Verbindungen desselben mit Chlorwasserstoff, nach Berthelot LXXXIV, 350.
Thee, über den des Handels, von Warington LXXXI, 229.
Thermen, über die äufseren und inneren Verhältnisse der gasreichen Thermen zu Nauheim, von C. Bromeis LXXXI, 129.
Thiosinäthylamin, untersucht von Hinterberger LXXXIII, 347.
Thorium, vergl. Donarium.
Tricetylamin, untersucht von Fridau LXXXIII, 25.
Trimethylamin, über das Vorkommen in der Häringslacke, von A. W. Hofmann LXXXIII, 116.
Tungstein, künstlich krystallisirt dargestellt von Manrofs LXXXII, 356.
Tyrosin, Notiz über dasselbe von Piria LXXXII, 251.

U.

Ueberjodsäure, Untersuchung derselben und ihrer Salze, von Langlois LXXXIII, 153.
Ungarweinöl, über sogenanntes, von H. Schwarz LXXXIV, 82.
Uranoxydsalze, über einige, von A. Girard LXXXI, 366.

V.

Valeranilid, unters. von Chiozza LXXXIV, 109.

Valeriansäure, über wasserfreie, von Chiozza LXXXIV, 107.
Verantin, untersucht von Schunck LXXXI, 348.
Verbindungen, über die Selbstzersetzung chemischer, von Debus LXXXII, 253.
Vitriolbleierz, künstlich krystallisirt dargest. von Manrofs LXXXII, 360.

W.

Wärme, über Entwicklung derselben beim chemischen Processe, nach Joule LXXXIV, 132, nach Woods LXXXIV, 138; über Wärmeleitung, nach Despretz LXXXIV, 140; über die Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Steinarten, nach Helmersen LXXXIV, 141; Untersuchungen über strahlende Wärme, von Provostaye und Desains LXXXIV, 142, von Wilhelmy LXXXIV, 143, von Knoblauch LXXXIV, 145; über die Beziehungen der specifischen Wärme zum Atomgewicht, nach Garnier LXXXIV, 129.
Waffen der Alten, untersucht von J. A. Phillips LXXXI, 206.
Wallrath, untersucht von Heintz LXXXIV, 305.
Wasser, über die Ausdehnung desselben, von H. Kopp LXXXI, 19; über den Einfluss desselben bei chemischen Zersetzungen, nach H. Rose LXXXIV, 210; über die Einwirkung desselben bei hohem Druck und hoher Temparatur auf verschiedene Verbindungen, von Reynoso LXXXIII, 98.
Wasserstoffsäuren, directe Bildung derselben mittelst poröser Substanzen, nach Corenwinder LXXXIV, 225.
Weinsäure, Einwirkung der Salpetersäure untersucht von Dessaignes LXXXII, 362.
Weinstock, über die unorganischen Bestandtheile desselben, von Berthier LXXXII, 133.
Weintrauben, über die Säure in unreifen, von H. Schwarz LXXXIV, 83.
Wismuthäthyl, untersucht von Breed LXXXII, 106.
Wolfram, künstlich krystallisirt dargestellt von Manrofs LXXXII, 356.
Wolframsaurer Kalk, künstlich krystallisirt von Manrofs LXXXI, 243.

X.

Xanthamylamid, untersucht von Johnson LXXXIV, 337.
Xanthogenamid, Einwirkung von Kupferchlorür untersucht von Debus LXXXII, 262; Einwirkung von salpetriger Säure, untersucht von Debus LXXXII, 277.

Z.

Zimmtsäure - Benzoësäure (Zimmtsäure - Benzoat), vgl. Benzoësäure-Zimmtsäure.
Zinn, Erkennung neben Antimon und Arsen, nach Bloxam LXXXIII, 180; nach Ansell LXXXIV, 375.
Zinnäthyle, untersucht von Löwig LXXXIV, 308.
Zinnchlorid, vgl. Chlorzinn (Zweifach-).
Zucker, Einwirkung von Säuren u. a., untersucht von Berthelot LXXXIII, 106.
Zuckerart, eigenthümliche in den Eicheln untersucht von Dessaignes LXXXI, 103; neue aus den Vogelbeeren untersucht von Pelouze LXXXIII, 47.

Autorenregister.

A.

Aderholdt, über die unorganischen Bestandtheile des Lycopodium chameacyparissus und Lyc. clavatum und insbesondere deren Thonerdegehalt LXXXII, 111.

Anderson, über die Einwirkung von Salpetersäure auf Piperin LXXXIV, 345.

Ansell, über die qualitative Trennung von Arsen, Zinn und Antimon LXXXIV, 375.

B.

Babo, über die Anwendung der Centrifugalkraft im chemischen Laboratorium LXXXII, 301.

Babo u. Hirschbrunn, über das Sinapin LXXXIV, 10.

Bailey, Nachweisung kleiner Mengen Schwefel LXXXI, 180.

Baup, über einige Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Citraconsäure LXXXI, 96.

Becquerel, künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien LXXXIV, 199. 201.

Becquerel (E.) und Fremy, vgl. Fremy und Becquerel.

Bergemann, über die Identität des Donariums mit dem Thorium LXXXIV, 239.

Berlin, über den Orangit und die Identität des Donariums mit dem Thorium LXXXIV, 238.

Berthelot, über die Einwirkung der Rothglühhitze auf Alkohol und Essigsäure LXXXI, 108.

—, über die Einwirkung der Säuren, der Hitze und der Chlorverbindungen von Alkali- und Erdmetallen auf Terpentinöl, Terpentinölhydrat, Zucker und Alkohol LXXXIII, 104.

Berthelot, über die Bildung der Aethylbasen durch Chlorammonium LXXXIII, 109.

—, über die Verbindungen des Terpentinöls mit Chlorwasserstoff LXXXIV, 350.

Berthier, über die unorganischen Bestandtheile des Weinstocks LXXXII, 133.

Bingham, über Photographie LXXXIV, 173.

Biot, über die circularpolarisirende Eigenschaft gewisser Lösungen LXXXIV, 160.

Bloxam, über die Entdeckung und qualitative Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen LXXXIII, 180.

Bonet y Bonfill, Zersetzung des Ammoniaks durch Hitze LXXXIV, 236.

Bouet und Mante, über Photographie LXXXIV, 176.

Breed, über das Wismuthäthyl (Bismäthyl) LXXXII, 106.

Bromeis (C.), über äufsere und innere Verhältnisse der gasreichen Thermen zu Nauheim LXXXI, 129.

Brown (J.), über einige Salze und Zersetzungsproducte der Pyromekonsäure LXXXIV, 32.

Brunner (C.), Darstellung von reinem Silber aus Chlorsilber LXXXIV, 280.

Buchner, über Darstellung von Molybdänverbindungen aus dem Gelbbleierz LXXXIII, 320.

Buckton, über neue Doppelchloride d. Diplatosammoniums LXXXIV, 270.
Buff (H.), zur Berührungselectricität LXXXIII, 249.
Buff (H. L.), Bemerkungen über das Stickstoffeisen LXXXIII, 375.
—, Analyse von Roheisen und Rasenerz LXXXIII, 376.
Bunsen, Darstellung des Magnesiums auf electrolytischem Wege LXXXII, 137.
—, über die Zusammensetzung des Jodstickstoffs LXXXIV, 1.
Buttlerow, über die Einwirkung der Osmiumsäure auf organische Substanzen LXXXIV, 278.

C.

Cahours, über das Piperidin LXXXIV, 342.
Cahours und Riche, über das Stannäthyl LXXXIV, 333.
Casselmann, über das Zweifach-Chlorzinn und einige Verbindungen desselben LXXXIII, 257.
Chiozza, über die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Nitrozimmtsäure LXXXIII, 117.
—, über die Umwandlung der Salicylsäure zu einfach-gechlorter Benzoësäure LXXXIII, 317.
—, Untersuchungen über die sauerstoffhaltigen Radicale LXXXIV, 102.
—, über wasserfreie organische Säuren LXXXIV, 106.
Clark (W. S.), Analysen von Meteoreisen LXXXII, 367.
Cloëz, über eine neue Säure aus den Mutterlaugen von Knallquecksilber LXXXIV, 282.
Corenwinder, über die directe Bildung von Wasserstoffsäuren mittelst poröser Substanzen LXXXIV, 225.

D.

Damour, über den Orangit und die Identität des Donariums mit dem Thorium LXXXIV, 237.
Dana, Nachweisung kleiner Mengen Schwefel LXXXI, 180.
Debus, über einige Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats und Selbstzersetzung chemischer Verbindungen LXXXII, 253.
Delffs, über Cocinon LXXXIV, 289.
Desains und Provostaye, vgl. Provostaye und Desains.
Despretz, über Wärmeleitung LXXXIV, 140.
Dessaignes, über eine eigenthümliche Zuckerart in den Eicheln LXXXI, 103.
— Vorkommen des Propylamins in Chenopodium vulvaria LXXXI, 106.
—, Wiederherstellung des Mannits und des Quercits aus dem Nitromannit und dem Nitroquercit LXXXI, 251.
—, über die Verbindungen einiger Amide LXXXII, 231.
—, über die Nitroweinsäure und eine davon sich ableitende Säure LXXXII, 362.
—, über d. Asparaginsäure LXXXIII, 83.
Deville (H. Sainte-Claire), über kohlensaure Salze LXXXIV, 228.
Duffy, über isomere Modificationen der Fette LXXXIV, 291.

E.

Eatwell, über die Cultur und Bereitung des Opiums LXXXIV, 385.
Echevarria, Analyse der Asche von ungesalzenem Schweinefleisch LXXXI, 373.
Elbers, Verfahren zur Darstellung von Molybdänsäure aus dem Gelbbleierz LXXXIII, 215.
Erdmann, einige Bemerkungen über die Atomgewichte der einfachen Körper LXXXII, 66.
Ettling, über eine neue Zwillingsbildung des Glimmers LXXXII, 337.

F.

Feilitzsch, über Diamagnetismus LXXXIV, 196.

Flückiger, über die Fluorsalze des Antimons LXXXIV, 248.
Frankland, Beiträge zur Kenntnifs des Processes der Gasbereitung LXXXII, 1.
Fremy, Untersuchungen über das Kobalt LXXXIII, 227. 289.
—, über die Schwefelverbindungen des Siliciums, Borons, Magnesiums u. Aluminiums LXXXIV, 226.
Fremy und Becquerel (E.), über die Eigenschaften electrisirter Substanzen LXXXIV, 203.
Fresenius, Zusammensetzung der Mineralwasser zu Wiesbaden und Ems LXXXII, 249.
—, Zusammensetzung des Mineralwassers zu Schlangenbad LXXXIII, 252.
Fridau, Beiträge zur Kenntnifs der Cetylreihe LXXXIII, 1.
Fuchs (J.), über die Löslichkeit und den Hydratzustand der Kieselsäure LXXXII, 119.
Fuchs (J. N.), über d. Gestaltungszustände des Eisens LXXXIV, 257.

G.

Garnier, über Beziehungen zwischen der specifischen Wärme u. dem Atomgewicht LXXXIV, 129.
Genth, über die Aschenbestandtheile des Blutes von Limulus Cyclops LXXXI, 68.
Gerhardt, über wasserfreie Säuren, namentlich wasserfreie Benzoësäure u. Essigsäure LXXXII, 127.
—, über wasserfreie organische Säuren LXXXIII, 112.
Girard (A.), über einige Uranoxydsalze LXXXI, 366.
—, über neue arsenigsaure Salze LXXXIV, 254.
Goebel (A.), Einiges über Bezoarsäure LXXXIII, 280.
Graham (Th.) und Hofmann (A. W.), Bericht über die angebliche Verfälschung des bitteren Bieres (Pale Ale) mit Strychnin LXXXIII, 39.

H.

Hausmann, über das Vorkommen des Diopsids und des Bleigelbs als Hüttenproducte LXXXI, 219.
Hautz, Harnstoff im Harne der Kröte LXXXIV, 127.
Heffter, über antimonsaure Salze LXXXIV, 241.
Heintz, über d. Zusammensetzung des Hammeltalgs, des Menschenfetts und des Wallraths LXXXIV, 297.
Helmersen, über die Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Steinarten LXXXIV, 141.
Henneberg, Versuche über die Vegetation der Gerste in künstlicher Ackererde LXXXI, 355.
Herapath, über d. polarisirenden Eigenschaften eines Chininsalzes LXXXIV, 149.
Heyer, Untersuchungen über die Aschenbestandtheile der Kiefer (Pinus sylvestris L.) u. d. Buche, mit besonderer Beziehung auf den Wechsel der Holzarten LXXXII, 180.
Hinterberger, Beitrag zur Kenntnifs der Quecksilberverbindungen der Alkaloïde LXXXII, 311.
—, über d. Einwirkung d. Wurtz'schen flüchtigen Basen auf Senföl LXXXIII, 346.
Hirschbrunn und Babo, vgl. Babo und Hirschbrunn.
Hirzel, über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Ammoniak und die Ammoniakverbindungen LXXXIV, 258.
Hlasiwetz und Rochleder, vgl. Rochleder und Hlasiwetz.
Hofmann (A. W.), die organische Chemie in ihrer Anwendung auf die Parfumerie LXXXI, 87.
—, Gaslampe für den Gebrauch in Laboratorien LXXXI, 226.
—, über das Vorkommen des Trimethylamins in der Häringslake LXXXIII, 116.
Hofmann (A. W.) und Graham (Th.), vgl. Graham u. Hofmann.
How, über die Mekonsäure und einige v. derselben sich ableitende Verbindungen LXXXIII, 350.

How, über die Zersetzung des citrons. Kalks in Berührung mit faulendem Käse LXXXIV, 287.

J.

Johnson (M. W.), über einen einfachen Aspirator LXXXI, 330.
—, über die Einwirkung des Ammoniaks auf Amyl-Bioxysulfocarbonat LXXXIV, 336.
Jones (Bence). über die Bildung von Salpetersäure LXXXII, 368.
Joule, über Wärmeentwickelung beim chemischen Processe LXXXIV, 132.
Joy, Analyse des Narwalzahns und des Gehäuses von Helix pomatia LXXXII, 365.

K.

Karmrodt, über einige neue mellithsaure Salze LXXXI, 164.
Karmrodt und Uhrlaub, über ein neues Iridiumsalz LXXXI, 120.
Kawalier, über die Blätter von Arctostaphylos uva ursi LXXXII, 241; LXXXIV, 356.
—, über d. Corianderöl LXXXIV, 351.
Knoblauch, über strahlende Wärme LXXXIV, 145.
Knop (A. u. W.), über die Einwirkung v. schwefligs. Ammoniak auf Gerbsäure LXXXIV, 288.
Köller und Leyer, vgl. Leyer und Köller.
Kohl und Swoboda, über einige Doppelsalze des Cyanquecksilbers LXXXIII, 339.
Kopp (H.), über die Ausdehnung einiger fester Körper durch die Wärme LXXXI, 1.
Kühn, über die Sulphostannate LXXXIV, 110.

L.

Lamy, über einige Bestandtheile d. Protococcus vulgaris LXXXIV, 369.
Landolt, Untersuchungen über d. Stibmethylium und seine Verbindungen LXXXIV, 44.
Langlois, Untersuchungen über die Ueberjodsäure und ihre Salze LXXXIII, 153.
Leers, über die chemische Zusammensetzung des Chinidins LXXXII, 147.
Leydolt, über Krystalle im Glas LXXXIV, 240.
Leyer und Köller, Zersetzungsproducte der Federn, Igelstacheln, Haare, des Globulins, Hämatins und der Flügeldecken der Maikäfer mit verdünnter Schwefelsäure LXXXIII, 332.
Liebig, Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd LXXXI, 128.
List, indirecte Methode, Talkerde und Alkalien neben einander zu bestimmen LXXXI, 117.
—, chemisch-mineralogische Untersuchung der Taunusschiefer LXXXI, 181. 257.
Löwig, über Zinnäthyle LXXXIV, 308.
Loir, über die Methyläthercamphersäure LXXXIV, 307.

M.

Mahla, über das Silbersuperoxyd LXXXII, 289.
Manrofs, Versuche über die künstliche Erzeugung krystallisirter Mineralien LXXXII, 348.
—, über die künstliche Darstellung von krystallisirtem wolframsaurem Kalk LXXXI, 243.
Mante und Bouet, vgl. Bouet und Mante.
Martin (A.), über Photographie LXXXIV, 176.
Mayer (W.), über das Jalappaharz LXXXIII, 121.

N.

Niépce, über Heliochromie LXXXIV, 177. 179.

O.

Overbeck, über Myriston und Laurostearon LXXXIV, 289.

P.

Papousek, über das flüchtige Oel des Ingwer LXXXIV, 352.
Pasteur, Untersuchungen über Asparaginsäure und Aepfelsäure LXXXII, 324.
—, über die circularpolarisirende Eigenschaft organischer Körper LXXXIV, 157.
Pauli (A.), Analyse zweier Cemente von Athen und Piraeus LXXXIII, 93.
—, über eine Gaspipette LXXXIII, 95.
Péan de Saint-Gilles, über schwefligsaure Salze von Quecksilberoxyd LXXXIV, 264.
Pebal, über die Constitution der Citronsäure LXXXII, 78.
Pelouze, über eine neue Zuckerart aus den Vogelbeeren LXXXIII, 47.
Penny und Wallace, über Chlorarsen LXXXIV, 255.
Perrins, über das Vorkommen von Berberin in dem Columboholz von Ceylon (Menispermum fenestratum) LXXXIII, 276.
Phillips (J. A.), Untersuchung einiger Münzen und Waffen der Alten, LXXXI, 206.
Piria, über das Populin LXXXI, 245.
—, über das Aethalon, LXXXII, 249.
—, Notiz über das Tyrosin LXXXII, 251.
Provostaye und Desains, über strahlende Wärme LXXXIV, 142.

R.

Rammelsberg, über das Doppelsalz aus chroms. Kali u. Cyanquecksilber LXXXIV, 281.
Reckenschufs, über einige neue Doppelsalze des Aethylamins und Propylamins LXXXIII, 343.
Regnault, über die Zusammensetzung d. atmosphärischen Luft LXXXIV, 207.
Reynoso, über die Einwirkung des Wassers bei hohem Druck und hoher Temperatur auf verschiedene Verbindgg. LXXXIII, 98.
Riche und Cahours, vgl. Cahours und Riche.
Robson, über das Dibenzoylimid, einen neuen Abkömmling des Bittermandelöls LXXXI, 122.
Rochleder, Notiz über d. Kaffeebohnen LXXXII, 194.
—, über die Wurzel der Rubia tinctorum LXXXII, 205.
—, über das Rubian LXXXII, 215.
—, über die natürliche Familie der Rubiaceae LXXXIII, 64.
—, Untersuchung von Calluna vulgaris (Erica vulgaris) LXXXIV, 354.
—, über die Pflanzen der Familie der Ericineae LXXXIV, 368.
Rochleder und Hlasiwetz, Untersuchung der Blüthenknospen von Capparis spinosa LXXXII, 197.
Rochleder und R. Schwarz, Untersuchung der Blätter von Ledum palustre LXXXIV, 366.
Rose (H.), über den Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen LXXXIV, 210.
—, über eine neue Verbindung d. höchsten Schwefelchlorids mit d. Schwefelsäure LXXXIV, 235.
—, über die Umwandlung der schwefels. Alkalien in Chlormetalle LXXXIV, 373.
Rowney, über die Einwirkung d. Ammoniaks auf Fettsäureäther LXXXII, 123.

S.

Schaffner, Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure LXXXII, 335.
Scheerer, quantitative Scheidung des Eisenoxyds von dem Eisenoxydul LXXXIV, 374.
Scherer, über Paralbumin und Metalbumin LXXXIII, 135.
—, über den Inosit LXXXI, 375.
Schlofsberger, über das Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen LXXXI, 172.

Schmidt (C.), zur Statik des Flachsbaus LXXXIII, 321.
—, über den Zuckergehalt der Mohrrübe (Daucus Carota), deren Alkohol - und Nährăquivalent LXXXIII, 325.
—, Trennung der Ceroxyde vom Eisen LXXXIII, 329.
—, Oxaläther- und Oxamidbildung bei Darstellung von Aldehyd-Ammoniak LXXXIII, 330.
Schneider, über ein neues Verfahren, das Arsen von organischen Substanzen abzuscheiden LXXXIV, 377.
Schunck, über Rubian und seine Zersetzungsproducte LXXXI, 336.
Schwarz (H.), über sogenanntes Ungarweinöl LXXXIV, 82.
—, über die Säure in unreifen Weintrauben LXXXIV, 83.
—, neue Methoden, das Kupfer, das Blei und die Schwefelsäure auf maſsanalytischem Wege zu bestimmen LXXXIV, 84.
Schwarz (R.), vorläufige Notiz über die Bestandtheile des Krautes von Galium verum und Galium aparine LXXXIII, 57.
—, Untersuchung d. Blätter v. Rhododendron ferrugineum LXXXIV, 361.
Schwarz (R.) u. Rochleder, vgl. Rochleder und Schwarz.
Skoblikoff, über einige neue Iridiumverbindungen LXXXIV, 275.
Stas, über die Auffindung und Erkennung organischer Basen in Vergiftungsfällen LXXXIV, 379.
Strecker, über den Milchsäureäther und die Constitution der Gerbsäure LXXXI, 247.
Swoboda und Kohl, vgl. Kohl und Swoboda.

T.

Thiel, Analyse der Asche von gesalzenem Ochsenfleisch und von Schinken LXXXI, 370.
Thomson (R. D.), Zusammensetzung d. Hefe aus Hrn. Thomson's Bäckerei bei Glasgow LXXXII, 372.
Thomson (R. D.), über die Natur und die chemischen Wirkungen der Essigmutter LXXXIII, 89.
Tillmanns, Notiz in Beziehung auf die Analyse bittererdehaltiger Mineralwasser LXXXI, 369.

U.

Uhrlaub und Karmrodt, vergl. Karmrodt und Uhrlaub.
Unger, Analyse von roher Soda LXXXI, 289.

V.

Verdeil, über eine eigenthümliche Säure, welche im Lungenparenchym abgesondert wird, LXXXI, 334.
Völckel, über die Gewinnung v. reiner Essigsäure aus dem Holzessig LXXXII, 49.
—, über die Darstellung von Essigsäure aus Branntweinessig LXXXII, 60.
—, Verhalten des Acetons zu Aetzkalk LXXXII, 63.
—, über Gewinnung von metallischem Blei aus dem schwefels. Bleioxyd LXXXII, 64.

W.

Wagner (R.), über die Farbstoffe des Gelbholzes LXXXIV, 285.
Wallace u. Penny, vgl. Penny und Wallace.
Warington, über den Thee des Handels LXXXI, 228.
Weber (W.), über Diamagnetismus LXXXIV, 180.
Wicke, fernere Versuche über das Vorkommen des Amygdalins LXXXI, 241.
—, Metallreductionen durch Phosphor und Schwefel LXXXII, 145.
—, zur Physiologie der Spiräen LXXXIII, 175.
Wiggers, über die Hervorbringung der Substitutionsproducte von Aethylchlorür durch Chlor und über ein daraus bestehen-

des pharmaceutisches Präparat **LXXXII**, 217.
Wilhelmy, über strahlende Wärme **LXXXIV**, 143.
Will, Unfersuchung der Schwefelquelle zu Weilbach im Herzogthum Nassau **LXXXI**, 93.
Williamson, über Aetherbildung **LXXXI**, 73.
Willigk, Untersuchung d. Blätter der Rubia tinctorum **LXXXII**, 339.
—, Untersuchung der Blätter von Ledum palustre **LXXXIV**, 363.
Wöhler, Analyse eines Meteoreisens **LXXXI**, 252.
—, Beobachtungen über die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoffgas **LXXXI**, 255.
—, Darstellung von reinem Methylalkohol **LXXXI**, 376.
Wöhler, Analyse des Meteoreisens von Rasgatà **LXXXII**, 243.
—, passiver Zustand des Meteoreisens **LXXXII**, 248.
—, über neue Verbindungen des Tellurāthyls **LXXXIV**, 69.
Wolff (Fr. A.), über das Anfressen der zinnernen Kühlröhren in kupfernen Kühltonnen **LXXXI**, 374.
Woods, über Wärmeentwickelung beim chemischen Processe **LXXXIV**, 138.

Z.

Zinin, über die Einwirkung des ätherischen Senföls auf organische Basen **LXXXIV**, 346.
Zollikofer, Beiträge zur Kenntnifs des elastischen Gewebes **LXXXII**, 162.

Ausgegeben den 3. Mai 1853.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.